

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À
TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN BIOPHYSIQUE

PAR
GUY PETIT

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DES
GROUPES CARBONYLES DANS LES
SYSTÈMES BIOLOGIQUES

AOÛT 1993

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

RÉSUMÉ

Beaucoup de molécules biologiques contiennent des groupes carbonyles qui jouent un rôle important dans l'organisation des systèmes. Ces groupes fonctionnels peuvent servir en spectroscopie infrarouge comme sondes de l'état d'agrégation des systèmes biologiques. Comme la définition des bandes carbonyles pour les systèmes en solution n'est pas faite en spectroscopie infrarouge, nous avons entrepris de la faire en utilisant l'acétone. Une série de spectres de l'acétone dans différents solvants organiques ont été obtenus. Les spectres dans la région carbonyle sont affinés par dérivé seconde et par autodéconvolution par transformée de Fourier afin de déterminer le nombre de composantes et leur position. Ces informations sont utilisées pour générer les spectres par la méthode de simulation spectrale de Pitha et Jones.

L'acétone en solution dans le disulfure de carbone contient treize composantes dans la région infrarouge des carbonyles: les trois principales composantes sont attribuées à des conformères de l'acétone, les autres composantes sont attribuées à des bandes de combinaisons, des isomères isotopiques et à des complexes. La pleine largeur à mi-hauteur des bandes carbonyles est de $13,2 \text{ cm}^{-1}$ et le rapport de forme Cauchy-Gauss est de 0,75. Ces valeurs sont les mêmes pour tous

les groupes carbonyles et par conséquent peuvent être transportées d'une molécule à l'autre.

Nous avons utilisé les valeurs de la définition d'une bande carbonyle pour étudier la chlorophylle a en multicouche fraîchement préparée dont les spectres dans la région des carbonyles montrent des variations en fonction du temps et de l'assèchement de l'échantillon. Nous montrons que pour les différentes composantes des spectres le rapport de forme, la largeur à mi-hauteur et les positions ne varient presque pas. Seules les intensités varient d'une composante à l'autre et d'un spectre à l'autre. Cette variation d'intensité est interprétée par le déplacement des molécules. Dans l'arrangement multimoléculaire initial, l'eau solvate les molécules de chlorophylle a pour créer une organisation particulière. Lorsque l'eau s'échappe de la multicouche, l'arrangement est désorganisé. Ce mouvement continue tant qu'il y a de l'eau labile dans la multicouche.

REMERCIEMENTS

J'exprime ma gratitude envers le Professeur Camille Chapados, qui a dirigé ce projet d'étude.

Je remercie monsieur Michel Trudel pour ses judicieux conseils en informatique.

Je remercie l'école secondaire de St-Marc-Des-Carières de St-Marc-Des-Carières (comté de Portneuf) pour m'avoir permis de terminer ce mémoire durant l'année scolaire tout en me permettant d'utiliser leur imprimante et leur photocopieuse.

TABLES DES MATIÈRES

	Page
RÉSUMÉ	ii
REMERCIEMENT	iv
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTES DES FIGURES	xvi
CHAPITRES	
1 INTRODUCTION	1
1.1 La problématique	1
1.1.1 La molécule de chlorophylle	2
1.1.2 Travaux antérieurs en spectroscopie	
infrarouge	4
1.1.2.1 La chlorophylle	4
1.1.3 Superposition des bandes infrarouges	5
1.1.4 Travaux de Jean Béliveau	6
1.2 But du travail	7
1.2.1 Définition d'une bande carbonyle	7
1.2.2 Chlorophylle a en multicouche	8
2 THÉORIE	9
2.1 Origine des spectres infrarouges	9
2.1.1 Forme des bandes infrarouges	11
2.2 Effet de solvant: déplacement d'une bande infrarouge	
sous l'influence du milieu	16
2.3 Simulation spectrale	17

2.3.1	Simulation visuelle	18
2.3.2	Simulation par itération de Pitha et Jones	20
2.3.3	Un exemple de simulation par itération: le cyclopentanone	24
2.4	Les techniques d'affinement	27
2.4.1	Dérivée seconde	28
2.4.2	Autodéconvolution par transformée de Fourier	34
2.4.2.1	La transformée de Fourier inverse des fonctions de forme	35
2.4.2.2	Développement analytique de la transformée de Fourier de la fonction produit	37
2.4.2.3	Explication graphique de la méthode analytique	38
2.5	Calcul de l'absorbance à partir des micro-ondes .	40
2.6	Position des bandes infrarouges des espèces isotopiques	41
3	PARTIE EXPÉRIMENTALE	43
3.1	Instrumentation	43
3.1.1	Préparation des cellules	43
3.1.2	Chromatographie en phase gazeuse	43
3.1.3	Spectres	43
3.1.3.1	Spectre infrarouge de l'acétone .	44

3.2	Traitement informatique	44
3.2.1	Logiciels	45
3.2.1.1	Logiciels pour le DATA STATION	45
3.2.1.2	Logiciels pour le Cyber 825	46
3.2.2	Préparation des données	49
3.2.3	Concaténation des spectres de l'acétone dans le CS ₂	50
3.2.4	Simulation spectrale	50
3.2.5	Dérivée seconde de Savitsky et Golay	51
3.3	Préparation des échantillons	51
3.3.1	Caractéristique des solvants	51
3.3.2	Solutions de l'acétone	52
3.3.3	La chlorophylle en multicouche	52
4	RÉSULTATS	55
4.1	Acétone dans différents solvants entre 4200 et 300 cm ⁻¹	55
4.1.1	Spectres de l'acétone dans différents solvants	55
4.1.2	La bande infrarouge carbonyle de l'acétone	59
4.1.2.1	Effet de solvant sur la bande carbonyle de l'acétone	62
4.2	Spectres de l'acétone dans le CS ₂ à différentes concentrations entre 4200 et 300 cm ⁻¹	62

4.2.1	Spectre concaténé de l'acétone dans le disulfure de carbone	66
4.2.2	Bande de rotation-translation	66
4.2.3	Soustraction de la bande de rotation- translation de la bande carbonyle	70
4.2.4	Affinement spectral de la bande carbonyle de l'acétone dans le disulfure de carbone	72
4.2.4.1	Dérivée seconde	72
4.2.4.2	Déconvolution par transformée de Fourier	75
4.2.5	Simulation spectrale de la bande carbonyle de l'acétone dans le disulfure de carbone	76
4.2.6	Attribution des bandes observées dans la région des carbonyles de l'acétone	79
4.2.6.1	Déplacement des bandes secon- daires	81
4.2.6.2	Résonnance de Fermi	81
4.2.6.3	Conformères de l'acétone	83
4.2.6.4	Solvatation et effet isotopique	85
4.2.6.5	Largeur à mi-hauteur et rapport de forme des bandes dans la région des carbonyles	89

4.3	Chlorophylle a en multicouches	91
4.3.1	Spectre de la chlorophylle a en multicou- che	91
4.3.2	Affinement spectral de la bande carbonyle de chlorophylle a en multicouche	91
4.3.2.1	Dérivée seconde	93
4.3.2.2	Déconvolution par transformée de Fourier de la chlorophylle a en multicouche	93
4.3.2.3	Conclusion des méthodes d'affi- nage	96
4.3.3	Simulation des spectres de la chloro- phylle a en multicouche	99
4.4.3.1	Validité des spectres simulés de la chlorophylle a en multicouches .	101
4.4.3.2	Comparaison des différentes opéra- tions faites en infrarouge . . .	103
4.3.3.3	Largeur à mi-hauteur et rapport de forme des composantes dans la région des carbonyles de la chlorophylle a en multicouche	105
4.4.3.4	Attributions des composantes de la chlorophylle a dans la région des carbonyles du spectre	105

4.3.3.5	Influence du milieu sur la position des bandes carbonyles de la chlorophylle a en multicouche .	110
4.3.3.6	Modèle de la chlorophylle a dans différentes organisations . . .	112
4.3.4	La présence de l'eau dans la chlorophylle a en multicouche	118
5	CONCLUSION	121
5.1	Bande infrarouge carbonyle de l'acétone	121
5.2	Définition d'une bande carbonyle	122
5.3	Modèle d'organisation moléculaire de la chlorophylle a en multicouche	123
5.4	Utilité de la spectroscopie infrarouge pour étudier les systèmes biologiques	125
6	BIBLIOGRAPHIE	127

ANNEXE 1	135
Table 1: Indices des bandes de l'acétone dans le disulfure de carbone	136
Table 2: Position des modes fondamentaux de l'acétone	137
Table 3: Table des caractères pour la symétrie C_{2v}	138
ANNEXE 2	139
Table 1: Chlorophylle a 5 minutes après la dépo- sition	140
Table 2: Chlorophylle a 20 minutes après la dépo- sition	142
Table 3: Chlorophylle a 23 minutes après la dépo- sition	144
Table 4: Chlorophylle a 25 minutes après la dépo- sition	146

Table 5: Chlorophylle a 55 minutes après la dépo- sition	148
---	-----

Table 6: Chlorophylle a 80 minutes après la dépo- sition	150
---	-----

Table 7: Chlorophylle a après un chauffage pen- dant 1 heure à 75°C sous 1 mTorr . . .	152
---	-----

Liste des tableaux

Table 1: Exemple de données pour une simulation visuelle de l'acétone dans le CS ₂	19
Table 2: Indices de bandes pour la simulation à 5 bandes du spectre d'une solution 203 mM de la cyclopentanone ¹⁶ O dans le chloroforme	26
Table 3: Solutions d'acétone dans différents solvants .	53
Table 4: Les solutions d'acétone dans le bisulfure de carbone	53
Table 5: Position en cm ⁻¹ des bandes de l'acétone dans différents solvants	57
Table 6: Position en cm ⁻¹ de la bande carbonyle de l'acé- tone dans le CS ₂ et le chloroforme	61
Table 7: Positions, intensités et largeurs à mi-hauteur et rapport de forme de la bande carbonyle de l'acétone dans différents solvants	61

Table 8: Comparaison des fréquences calculées avec les fréquences expérimentales de la bande carbonyle de l'acétone dans différents solvants	63
Table 9: Position en cm^{-1} de l'acétone dans le disulfure de carbone à différentes concentrations	65
Table 10: Position en cm^{-1} des bandes entre 1840 et 1600 cm^{-1} de l'acétone concaténée soustraite dans le disulfure de carbone	74
Table 11: Attribution et symétrie des bandes simulées de l'acétone dans la région des carbonyles dans le disulfure de carbone concaténé	80
Table 12: Attribution des composantes du spectre de l'acétone dans le disulfure de carbone dans la région des carbonyles	90
Table 13: Position en cm^{-1} des composantes de la multicouche de chlorophylle a obtenues par dérivée seconde	95
Table 14: Position en cm^{-1} des composantes de la multicouche de chlorophylle a obtenues par déconvolution par transformée de Fourier	98

Table 15: Attribution des composantes de la bande carbo-	
nyle de la chlorophylle a en multicouche . .	107

Table 16: Intensité des composantes de la bande carbonyle	
de la chlorophylle a en multicouche	108

Liste des figures

Figure 1: Modèle de l'état d'agrégation d'une monocouche de chlorophylle a	3
Figure 2: Exemples de courbes théoriques	14
Figure 3: Simulation à 5 bandes du spectre d'une solution 203 mM de cyclopentanone ^{16}O dans le chloroforme	25
Figure 4: Dérivées première, deuxième et quatrième d'une courbe d'absorption théorique originale . . .	30
Figure 5: Dérivée seconde avec différents lissages d'une courbe théorique	33
Figure 6: Fonction de forme Cauchy, Gauss, produit et leur transformée de Fourier inverse	36
Figure 7: Affinement par transformée de Fourier	39
Figure 8: Diagramme du traitement informatique des données sur Cyber et sur DATA Station	47

Figure 9: Spectres de l'acétone dans différents solvants entre 4200 et 300 cm^{-1}	56
Figure 10: Spectre de l'acétone dans différents solvants entre 1840 et 1600 cm^{-1}	60
Figure 11: Spectre de l'acétone dans le CS_2 à différentes concentrations	64
Figure 12: Spectre de l'acétone dans le CS_2 à diffé- rentes concentrations	67
Figure 13: Acétone dans le CS_2 dans l'infrarouge lointain	69
Figure 14: Acétone dans le CS_2 soustraction la bande de rotation-translation	71
Figure 15: Spectre de la dérivée seconde négative de l'acétone dans le CS_2	73
Figure 16: Spectre déconvolutive par transformée de Fourier de l'acétone dans le CS_2	76
Figure 17: Spectre simulé de l'acétone dans le CS_2 . . .	78

Figure 18: Conformères de l'acétone	84
Figure 19: Les trois types de liaisons hydrogène entre l'acétone et l'eau	87
Figure 20: Spectres de la chlorophylle a en multicouche .	92
Figure 21: Spectres affinés par dérivée seconde négatives de la chlorophylle a en multicouche	94
Figure 22: Spectres affinés par déconvolution par trans- formée de Fourier de la chlorophylle a en multicouche	97
Figure 23: Composante obtenues de la simulation des spec- tres de la chlorophylle a en multicouche . .	100
Figure 24: Différence entre la somme des composantes de la figure 23 et les spectres expérimentaux de la figure 20 de la chlorophylle a en multicouche	102
Figure 25: Les étapes du travail	104
Figure 26: Spectre infrarouge de la chlorophylle a . .	113

Figure 27: Structures des espèces de la chlorophylle a 115

Figure 28: Chlorophylle a amorphe et solvatée 116

Figure 29: Modèle d'aggrégation de la chlorophylle a
en multicouche fraîchement préparée 119

Chapitre 1

Introduction

1.1 La problématique

Les molécules biologiques comme les protéines, les lipides, les pigments visuels et les pigments photosynthétiques ne se cristallisent pas facilement. Afin de déterminer la structure de ces complexes, il faut recourir à d'autres méthodes que la diffraction des rayons-X puisque que cette dernière nécessite une organisation cristalline. Pour palier à cette difficulté la spectroscopie infrarouge fut utilisée pour déterminer l'organisation moléculaire dans des systèmes chlorophylliens (1-9). Ces travaux ont montré qu'il faut allier la chimie à la spectroscopie afin que les spectres infrarouges révèlent toute l'information qu'ils contiennent. La chimie est le traitement numérique des données chimiques fait à l'aide de l'informatique.

La chlorophylle a en multicouche est un système modèle du complexe antenne dont l'organisation moléculaire n'est pas encore bien déterminée. Dans ce travail, nous utiliserons les spectres infrarouges et la chimie afin d'obtenir un modèle d'organisation moléculaire de ce système tout en précisant les balises de la chimie.

1.1.1 La molécule de chlorophylle

La chlorophylle a (fig. 1) est un dérivé tétrapyrrolique du magnésium qui forme un complexe de porphyrine estérifié avec le phytol. Un cinquième cycle qui est attaché à un des cycles pyrroliques contient un groupe cétone carbonyle et un groupe ester carbonyle (8). La synthèse totale de la chlorophylle a été réalisée par le groupe de Woodward (10). Sur la figure 1, la disposition des atomes de l'anneau porphyrine a été établie par Kratky et Dunitz en se basant sur les mesures de diffraction des rayons X de chlorophyllides (11). Les chlorophyllides sont des molécules de chlorophylle a moins la queue phytol et qui permettent la cristallisation. Par ailleurs l'orientation de la molécule donnée sur la figure 1 est celle que la molécule possède à la surface d'un bain de Langmuir (8).

La chlorophylle est une grosse molécules sans symétrie qui ne cristallise pas. Même si les couches de chlorophylle a sont déposées une à la fois dans une multicouche, les molécules ne sont pas bien organisé mais forment plutôt des solutions solides. Ces dernières sont des solides avec un ordre local.

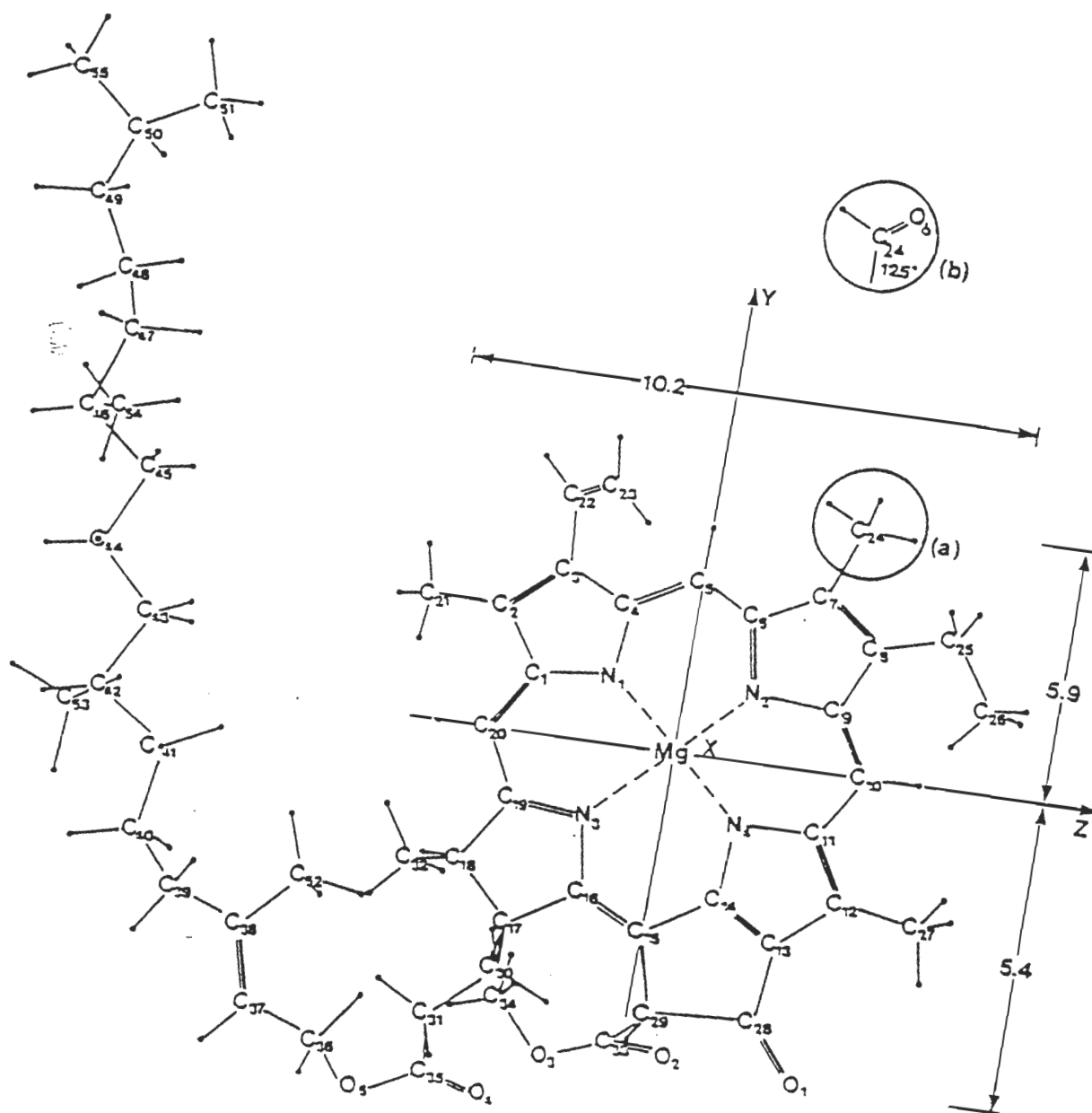


Figure 1. Structure de la chlorophylle a dans une orientation monomoléculaire (8)

1.1.2 Travaux antérieurs en spectroscopie infrarouge

Les bandes carbonyles sont étudiées depuis plusieurs années en spectroscopie infrarouge. Pour plusieurs molécules en solution, la largeur à mi-hauteur d'une bande carbonyle varie entre 10 et 15 cm^{-1} (12). Une autre étude faite par Jones *et al.* démontre que la moyenne des largeurs à mi-hauteur des bandes carbonyles de 41 alcaloïdes est de $14.4 \pm 2.6 \text{ cm}^{-1}$ (13). La largeur à mi-hauteur des bandes carbonyles du cyclopentanone ^{16}O et ^{18}O dans le CHCl_3 varie entre 12.9 et 14.6 cm^{-1} (14).

1.1.2.1 La chlorophylle

Plusieurs groupes ont travaillé sur la chlorophylle amorphe et en multicouche, dont celui de Chapados *et al.* (1-5,7,8,15). Lors des derniers travaux de ce groupe, les chercheurs ont rapporté que les bandes carbonyles de la chlorophylle avait un rapport de forme de 0.75 ± 0.05 avec une largeur à mi-hauteur de $13.5 \pm 2.5 \text{ cm}^{-1}$ (14,7). Le rapport de forme est la proportion de la forme de Cauchy (ou Lorentz) sur la somme des formes de Cauchy et Gauss. Par ailleurs, Dodelet *et al.* ont utilisé des profils de Gauss et des largeurs à mi-hauteur des bandes carbonyles de la chlorophylle qui varient

entre 17 et 38 cm^{-1} , avec une moyenne de 30 cm^{-1} afin de simuler les bandes carbonyles (6).

1.1.3 Superposition des bandes infrarouges

Les spectres infrarouges reflètent la situation peu ordonnée de l'état d'agrégation de la chlorophylle en donnant des bandes larges, sans structure et dont l'intensité varie d'un spectre à l'autre et d'un système à l'autre. Selon la méthode de préparation, l'organisation des molécules peut différer et le spectre sera modifié. Il est difficile d'apprécier les variations d'intensité des bandes dans les différents systèmes sans séparer les composantes pour évaluer les caractéristiques particulières de chaque système.

1.1.4 Travaux de Jean Béliveau

Pour remédier aux problèmes mentionnés dans le paragraphe précédent, Jean Béliveau, dans son mémoire de maîtrise a évalué différentes techniques informatiques pour traiter les spectres infrarouges de la chlorophylle a afin de pouvoir en faire ressortir les caractéristiques essentielles (16).

Ces techniques informatiques consistent premièrement à faire un affinement spectral pour réduire la largeur des composantes afin d'en déterminer le nombre et leur position. Par la suite, une simulation spectrale faite à l'aide des bandes de Gauss, Cauchy ou du produit des deux permet d'obtenir l'intensité de chaque composante. Des résultats de cette simulation, on peut tirer l'abondance de chaque groupe fonctionnel qui est située dans un environnement particulier.

Dans tous les travaux antérieurs, la bande carbonyle infrarouge semble avoir une largeur variant de 10 à 38 cm^{-1} selon les molécules utilisées (1-8, 12, 13, 15 à 19). Le rapport de forme d'une bande infrarouge n'est trouvé que d'une manière empirique dans les travaux de Chapados et al. (1-8,15,16) et n'est pas rapporté par les autres chercheurs. Donc, il devient essentiel d'avoir une définition de bande carbonyle afin de pouvoir faire une analyse détaillée des systèmes étudiés.

Pour avoir une bonne définition de la bande carbonyle infrarouge, il faut connaître la largeur à mi-hauteur et le rapport de forme de cette bande. Ces deux derniers paramètres semblent être des facteurs intrinsèques à une bande (1-8).

1.2 But du travail

1.2.1 Définition d'une bande carbonyle

Afin d'obtenir une définition d'une bande carbonyle infrarouge, nous devons utiliser une molécule simple qui a le moins d'interactions possibles. En infrarouge, les niveaux d'énergie des bandes de combinaison peuvent perturber les niveaux d'énergie du groupe fonctionnel (15, 17, 20). Cette perturbation affecte la position des bandes. L'effet du solvant noté par Bekárek peut également influencer la position des bandes (19). Donc, le choix de la molécule ainsi que le choix des solvants sont importants. La molécule, la plus simple qui possède un groupe carbonyle est l'acétone $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ puisqu'elle ne contient qu'un groupe carbonyle et deux groupes méthyles. Ces derniers ne peuvent faire de liaisons hydrogènes avec le carbonyle.

Plusieurs travaux ont été faits en spectroscopie infrarouge de l'acétone en solution. Celui de Garcia et al. (17) traite de la résonance de Fermi sur l'acétone dans différents solvants; celui de Redondo et al. (18) traite du déplacement et la variation d'intensité de la bande infrarouge carbonyle de l'acétone dans différents solvants; celui de Bekárek et Jurina (19) traite du déplacement de la bande infrarouge carbonyle en relation avec le moment dipolaire et l'indice de

réfraction de la solution. Aucun de ces travaux ne donne la définition de la bande carbonyle, aussi nous avons entrepris de la faire en étudiant l'acétone en solution. Les différents solvants utilisés sont: le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le disulfure de carbone, le benzène, le n-hexane et le cyclohexane. Pour l'effet de concentration, le disulfure de carbone sera utilisé car ce dernier possède une large fenêtre dans la région carbonyle.

1.2.2 Chlorophylle a en multicouche

À partir de la définition de la bande carbonyle obtenue à l'aide des spectres de l'acétone dans les différents solvants, nous étudierons les spectres infrarouges de la chlorophylle a en multicouche dont une série des spectres ont été obtenues en fonction du temps. Nous espérons obtenir de ces études un modèle d'organisation moléculaire de la chlorophylle a en multicouche.

Chapitre 2

THÉORIE

2.1 Origine des spectres infrarouges

Les molécules absorbent la radiation électromagnétique dans la région de l'infrarouge lorsque la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels correspond à l'énergie du photon.

L'intensité de l'absorption en infrarouge dépend de l'interaction entre le moment dipolaire de la liaison et le vecteur électrique de l'onde électromagnétique. Les facteurs qui influencent l'intensité de l'absorption sont: l'angle entre ce vecteur électrique et la liaison chimique, la nature de la liaison chimique, la polarité de la liaison, l'indice de réfraction du milieu et le nombre de molécules rencontrées.

Le modèle moléculaire de la chlorophylle a est donné à la figure 1. Cette figure est dessinée à partir d'un arrangement utilisant les stéréomodèles de Dreiding. Les distances entre les atomes, et l'ordre des atomes sont basés sur les travaux en diffraction des rayons-X de Kratky et Dunitz (11). L'orientation du modèle a été fait pour simuler la molécule de chlorophylle a à l'interface air/eau ou l'eau est située en

bas de la figure 1. L'orientation de l'anneau porphyrinique est telle que les liaisons hydrogènes possibles entre les oxygènes de la molécule de chlorophylle et les molécules d'eau de la surface du bain se fassent.

L'environnement des molécules de chlorophylle a diffère selon l'état d'agrégation. Cet état place les groupes carbonyles dans des environnements différents. Les groupes carbonyles forment alors des liaisons intermoléculaires multiples. Les spectres de la chlorophylle a en monocouche ou en multicouche présentent des bandes carbonyles complexes résultant de l'addition de l'absorption des molécules dans chaque organisation. Pour distinguer ces différentes organisations, nous devons séparer les composantes des bandes dans les spectres infrarouges. Afin de séparer ces composantes par un traitement informatique, les bandes doivent être décrites par un modèle mathématique. Dans ce but nous utilisons principalement le modèle que Pitha et Jones ont développé pour simuler une bande infrarouge et qui utilise les fonctions de Cauchy et de Gauss (21-25).

2.1.1 Forme des bandes infrarouges

Pour les molécules isolées (ex. dans un gaz à basse pression) la variation de l'énergie de rotation s'ajoute à celle de l'énergie de vibration. L'incertitude quantique et l'effet Doppler élargissent aussi les raies infrarouges. De plus dans les états condensés (ex. une solution liquide ou solide), les interactions entre les molécules induisent des perturbations qui étalent les raies en bandes. Pitha et Jones (21) décrivent cet étalement par une courbe de Cauchy:

$$A_c(\tilde{\nu}) = \frac{X_1}{1 + X_3^2 (\tilde{\nu} - X_2)^2} \quad [2.1]$$

où $A_c(\tilde{\nu})$ est l'absorbance en fonction du nombre d'onde pour une courbe de Cauchy, $\tilde{\nu}$ est le nombre d'onde, X_1 est l'intensité au sommet de la bande, X_2 est le nombre d'onde du sommet de la bande, X_3 est l'indice de Cauchy défini par:

$$X_3 = \frac{1}{b_c} \quad [2.2]$$

où b_c est l'écart en nombre d'onde entre la position du sommet et la position de la mi-hauteur de la courbe de Cauchy. $2b_c$ est la pleine largeur à mi-hauteur (en anglais: FWHH, full width at half height) de la courbe de Cauchy.

D'autres effets perturbent le système. Parmi ceux-ci mentionnons: la présence de conformères, les mélanges isotopiques, les interactions entre le soluté et le solvant, et les interactions entre les molécules de solutés. Ces perturbations déplacent les bandes ce qui a pour effet d'étaler l'absorption selon une courbe de Gauss que Pitha et Jones (21) expriment ainsi:

$$A_G(\tilde{\nu}) = e^{-x_4^2 (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_2)^2} \quad [2.3]$$

où $A_G(\nu)$ est l'absorbance pour une courbe de Gauss en fonction du nombre d'onde et x_4 est l'indice de Gauss qui est défini par:

$$x_4 = \frac{(\ln(2))^{1/2}}{b_G} \quad [2.4]$$

où b_G est l'écart en nombre d'onde entre la position du sommet et la position de la mi-hauteur de la courbe de Gauss. Il faut noter que $2b_G$ est la pleine largeur à mi-hauteur de la courbe de Gauss.

La forme des bandes d'absorption infrarouge est le résultat de la convolution d'une fonction de Cauchy par une fonction de Gauss. La fonction obtenue par cette convolution

est appelée fonction de Voigt. Le calcul par itération d'une convolution de courbes est long même pour un bon ordinateur. Afin de faciliter le calcul des bandes, Pitha et Jones les simulent par la somme ou le produit d'une fonction de Cauchy et d'une fonction de Gauss. En plus de la hauteur, de la position du sommet, des indices de Cauchy et de Gauss, le calcul de la fonction "somme" demande un cinquième paramètre qui est le rapport entre les amplitudes des fonctions de Cauchy et de Gauss. La simulation des spectres est compliquée par la détermination de ce cinquième paramètre. La fonction produit est plus simple parce que quatre paramètres suffisent pour calculer une bande. La fonction "produit" est décrite par la relation suivante:

$$A(\tilde{\nu}) = X_1 \frac{e^{-x_4^2 (\tilde{\nu} - x_2)^2}}{1 + x_3^2 (\tilde{\nu} - x_2)^2} \quad [2.5]$$

où $A(\tilde{\nu})$ est l'intensité en absorbance à un nombre d'onde donné $\tilde{\nu}$, X_1 est l'intensité au sommet de la bande, X_2 est le nombre d'onde du sommet de la bande, X_3 est l'indice de Cauchy et X_4 est l'indice de Gauss.

La pleine largeur à mi-hauteur (2b) d'une bande est définie par la distance entre les deux abscisses dont les ordonnées se situent à la moitié de celle du sommet (fig. 2) (22). Dans le cas d'une fonction produit la largeur à mi-

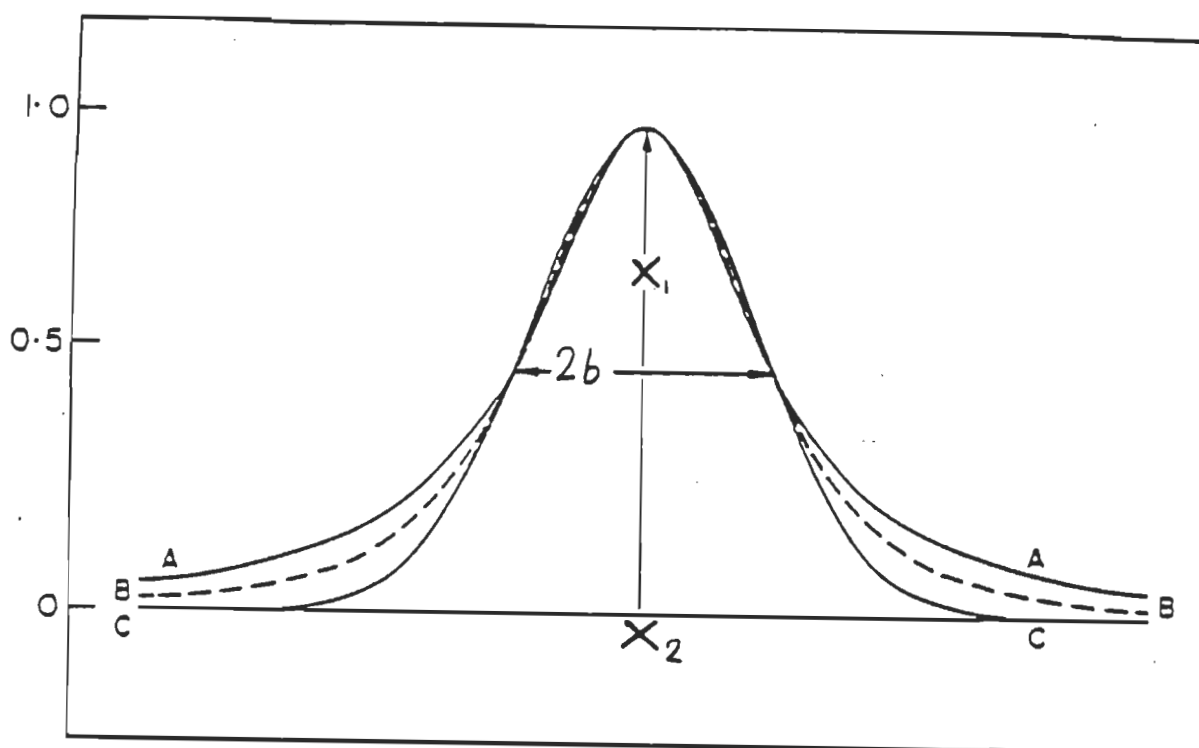


Figure 2. Exemples de courbes théoriques. Les paramètres sont ajustés pour que les sommets et les largeurs de bande à mi-hauteur soient égales pour les trois courbes.

- A) Courbe de Cauchy, $R = 1,0$;
- B) courbe d'une fonction produit de Cauchy et de Gauss,
 $R = 0,625$;
- C) courbe de Gauss, $R = 0,0$.

hauteur (2b) satisfait la relation suivante:

$$\frac{1}{2} = \frac{e^{-X_4^2 b^2}}{1 + X_3^2 b^2} \quad [2.6]$$

La surface d'une bande est calculée par une somme des surfaces de rectangles couvrant approximativement la surface sous la courbe. Chacun de ces rectangles a une largeur égale au centième de la largeur de bande à mi-hauteur et une hauteur égale à l'intensité de la bande au centre du rectangle.

$$\text{Surf} = X_1 \cdot \text{CL} \cdot 1 + 2 \sum_{N=1}^{200} \frac{e^{-X_4^2 (\text{CL} \cdot N)^2}}{1 + X_3^2 (\text{CL} \cdot N)^2} \quad [2.7]$$

où CL est le centième de la largeur de bande à mi-hauteur et N est le numéro du rectangle.

Le rapport de forme (R) est défini comme le rapport entre l'indice de Cauchy et la somme des indices de Cauchy et de Gauss (22).

$$R = \frac{X_3}{X_3 + X_4} \quad [2.8]$$

Un rapport de forme de 1,0 indique que la bande est une courbe de Cauchy pure et un rapport de forme de 0,0 indique que la bande est une courbe de Gauss pure. La figure 2 montre ces deux courbes avec une courbe de fonction produit dont le rapport de forme est de 0,625.

Pitha et Jones (23) montrent que les bandes réelles dans l'infrarouge moyen correspondent à une fonction produit dont le rapport de forme varie entre 0,6 et 1,0. La mesure des bandes infrarouges des groupes carbonyles de plusieurs composés dans divers états condensés, la pleine largeur à mi-hauteur se situe entre 10 et 20 cm^{-1} , (1-9,14,15,20). Par contre la forme d'une bande n'est pas donnée dans ces articles. Il est très important de la déterminer puisqu'il est l'un des quatre indices qui nous utiliserons dans la simulation d'un massif d'absorption des carbonyles.

2.2 Effet de solvant: déplacement d'une bande infrarouge sous l'influence du milieu

La position d'une bande infrarouge est influencée par l'environnement du groupe fonctionnel. Buckingham a formulé une équation qui fait la relation entre le déplacement d'une bande infrarouge et le milieu diélectrique du groupe fonction-

nel de cette bande (26). Bekárek et Jurina (19) ont précisé la relation de Buckingham pour les groupes carbonyles de l'acétone. Cette relation est:

$$\bar{\nu} = A + B \left[\frac{(\epsilon - 1) \cdot (n^2 - 1)}{(2\epsilon + 1) \cdot (2n^2 + 1)} \right] \quad [2.9]$$

où A est la position de la bande de la substance à l'état gazeux, B est une constante, ϵ est la constante diélectrique (27) et n est l'indice de réfraction du solvant (28). Dans cette relation l'influence de la polarité est caractérisée par la constante diélectrique et la polarisabilité est caractérisée par l'indice de réfraction (19, 26).

2.3 Simulation spectrale

Deux méthodes sont utilisées, pour simuler les bandes d'une spectre. La première méthode est la simulation visuelle qui est une méthode par essai-erreur et la deuxième est la simulation par itération.

2.3.1 Simulation visuelle

Cette technique consiste à donner quatre indices pour simuler une bande infrarouge: X_1 , l'intensité au maximum de la bande; X_2 , la position de la bande en cm^{-1} ; X_3 , le rapport de forme (R.F.) et X_4 , la largeur à mi-hauteur de la bande, selon les équations [2.6] et [2.8]. Chaque bande est simulée de la même façon. Les indices sont présentés sous forme de tableau (un exemple est donné dans la table 1).

À partir des indices de la table, nous faisons une simulation. Nous observons les résultats obtenus sur l'écran cathodique en comparant le spectre calculé avec le spectre expérimental. Si la différence entre la somme des bandes simulées et le spectre expérimental est inférieure à 1% alors nous considérons l'essai valable. Sinon, nous modifions les indices et recommençons l'essai jusqu'à ce que les résultats soient satisfaisants.

Cette technique que nous appelons simulation visuelle est utile parce qu'elle nous donne rapidement une bonne approximation des bandes. Bien qu'elles sont difficile d'obtenir une simulation parfaite, les indices obtenus peuvent être utilisés pour la simulation par itération. La technique de simulation visuelle permet une convergence rapide de la méthode de Pitha et Jones (voir section 2.3.2).

Table 1: Exemple de données pour une simulation visuelle de
l'acétone dans le CS_2

X_1	X_2	R.F.	$\Delta v_{1/2}$
0,017	1772,0	0,50	40,0
0,025	1752,0	0,75	17,0
0,115	1743,5	0,75	12,0
0,055	1733,5	0,75	12,0
0,095	1723,0	0,75	12,0
0,900	1716,7	0,75	11,0
0,110	1710,5	0,75	12,0
0,025	1705,0	0,75	12,0
0,025	1696,0	0,75	12,0
0,015	1689,0	0,75	12,0
0,015	1682,0	0,75	12,0
0,020	1678,0	0,75	12,0
0,007	1670,0	0,75	30,0

X_1 = intensité du sommet de la bande

X_2 = nombre d'onde du sommet de la bande

R.F. = rapport de forme (équation [2.8])

$\Delta v_{1/2}$ = largeur à mi-hauteur (équation [2.6])

2.3.2 Simulation par itération de Pitha et Jones

Pitha et Jones utilisent un traitement informatique pour simuler les bandes qui composent un spectre infrarouge en procédant par itération (23, 24). Cette méthode est décrite dans le Bulletin no. 12 du Conseil national de recherche du Canada qui contient également les programmes informatiques (21, 22 et 25).

Les bandes infrarouges sont simulées par le produit d'une fonction de Cauchy par une fonction de Gauss. L'absorbance d'une bande simple en fonction du nombre d'ondes est simulée par la fonction produit (équation [2.5]).

L'absorbance totale calculée en fonction du nombre d'ondes et des indices de bande, $E(\tilde{\nu}, \mathbf{X})$, est la somme de l'absorbance calculée de la ligne de base, α , et des absorbances calculées des n bandes du spectre:

$$E(\tilde{\nu}, \mathbf{X}) = \alpha + \sum_{j=1}^n A(\tilde{\nu})_j \quad [2.10]$$

où \mathbf{X} est le vecteur des indices de bandes x_1 à x_n pour toutes les bandes du spectre et α est la ligne de base. $A(\tilde{\nu})_j$ est l'absorbance calculée de la $j^{\text{ième}}$ bande en fonction du nombre d'ondes.

Le rapport de transmittance calculée (T/T_o) est obtenu à partir de l'absorbance totale calculée.

$$(T/T_o) = e^{(-\ln(10) \cdot E(\tilde{\nu}, \mathbf{x}))} \quad [2.11]$$

La dispersion due au spectrophotomètre est considérée comme une convolution par une fonction de dispersion:

$$I_{cal} = \int_{-\infty}^{+\infty} (T/T_o) \cdot K(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_k) d\tilde{\nu}_k \quad [2.12]$$

où I_{cal} est l'intensité du spectre calculé et $K(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_k)$ est la fonction de dispersion. La fonction de dispersion peut-être représentée par une fonction triangulaire. La largeur de cette fonction dépend des fentes du monochromateur et des autres termes de dispersions.

Pour chaque point, la différence (f_i) entre l'intensité observée (I_{obs}) et l'intensité calculée (I_{cal}) est obtenue ainsi:

$$f_i = I_{obs} - I_{cal} \quad [2.13]$$

où le (i) indique le numéro du point où le calcul est fait. La somme, pour tous les N points, des carrés des différences f_i donne l'écart quadratique:

$$\phi = \sum_{i=1}^N f_i \quad [2.14]$$

Si l'écart quadratique est trop grande alors les calculs sont repris avec de nouvelles valeurs pour les indices du vecteur **X**.

Pitha et Jones (21) ont essayé différentes méthodes pour choisir les nouvelles valeurs de **X**. Ils ont trouvé que celle développée par Meiron est la meilleure(22). Cette méthode consiste à calculer la différentielle partielle de l'écart entre les spectres (f_i) pour chaque indice et pour chaque point du spectre.

$$A_{ij} = \delta f_i / \delta x_i \quad [2.15]$$

où l'indice j est le numéro de bande ou de la ligne de base.

Une matrice **A** de m par n est formée de l'ensemble de ces différentielles. Dans cette matrice m est le nombre d'indices et n est le nombre de points du spectre. A_t est la matrice transposée de **A**. Les matrices **B** et **G** sont ainsi définies:

$$B = A_t \cdot A \quad [2.16]$$

et

où **f** est le vecteur des différences f_i . La très grande matrice **A** n'est pas gardée en mémoire. La matrice **B** est calculée

$$\mathbf{G} = \mathbf{A}_t \cdot \mathbf{f} = 0,5 \nabla \phi \quad [2.17]$$

directement et gardée en mémoire. Une matrice C est formée à partir de B en remplaçant par zéro les éléments hors diagonale. Les nouvelles valeurs des indices du vecteur X sont calculées avec l'équation suivante:

$$\mathbf{X}_{k+1} = \mathbf{X}_k - (\mathbf{B}_k + p\mathbf{C}_k)^{-1} \cdot \mathbf{G}_k \quad [2.18]$$

où k est le numéro du cycle d'itération, p est le facteur d'amortissement. Ce facteur est choisi dans la série de Fibonacci de manière à produire la convergence le plus rapidement possible. Le cycle d'itération est arrêté par la première des éventualités suivantes:

- 1) la différence entre le spectre calculé et le spectre expérimental est inférieure aux erreurs expérimentales,
- 2) la convergence est trop lente,
- 3) le nombre de cycles alloué est atteint,
- 4) le temps de calcul alloué est atteint.

2.3.3 Un exemple de simulation par itération: le cyclopentanone

La figure 3 montre un exemple de simulation par itération du spectre d'une solution de cyclopentanone ^{16}O (203 mM) dans le chloroforme entre 1800 et 1600 cm^{-1} qui est la région des carbonyles (14). Cette simulation fut effectuée selon le protocole décrit dans le chapitre 3 de ce mémoire. Dans cette simulation, tous les indices du vecteur \mathbf{X} sont flottants, c'est-à-dire que leurs valeurs peuvent changer au cours de la simulation.

Les indices de bandes (vecteur \mathbf{X}) suggérés au départ de la simulation par itération sont donnés dans le haut de la table 2. Les indices de bandes obtenus par la simulation sont donnés dans le bas de la table. Les moyennes et les déviations standards sont calculées en ne considérant que les quatre premières composantes. La cinquième composante contient l'absorption à la limite du spectre.

Pour qu'une simulation soit bonne, il faut que les indices X_3 et X_4 soit positifs, que le rapport de forme se situe entre 0,6 et 0,9, que la ligne de base se déplace peu, que l'écart quadratique (discrépance) soit inférieure à 0,01 et que la pleine largeur à mi-hauteur des bandes carbonyles se situe entre 10 et 20 cm^{-1} . Selon ces critères, la simulation

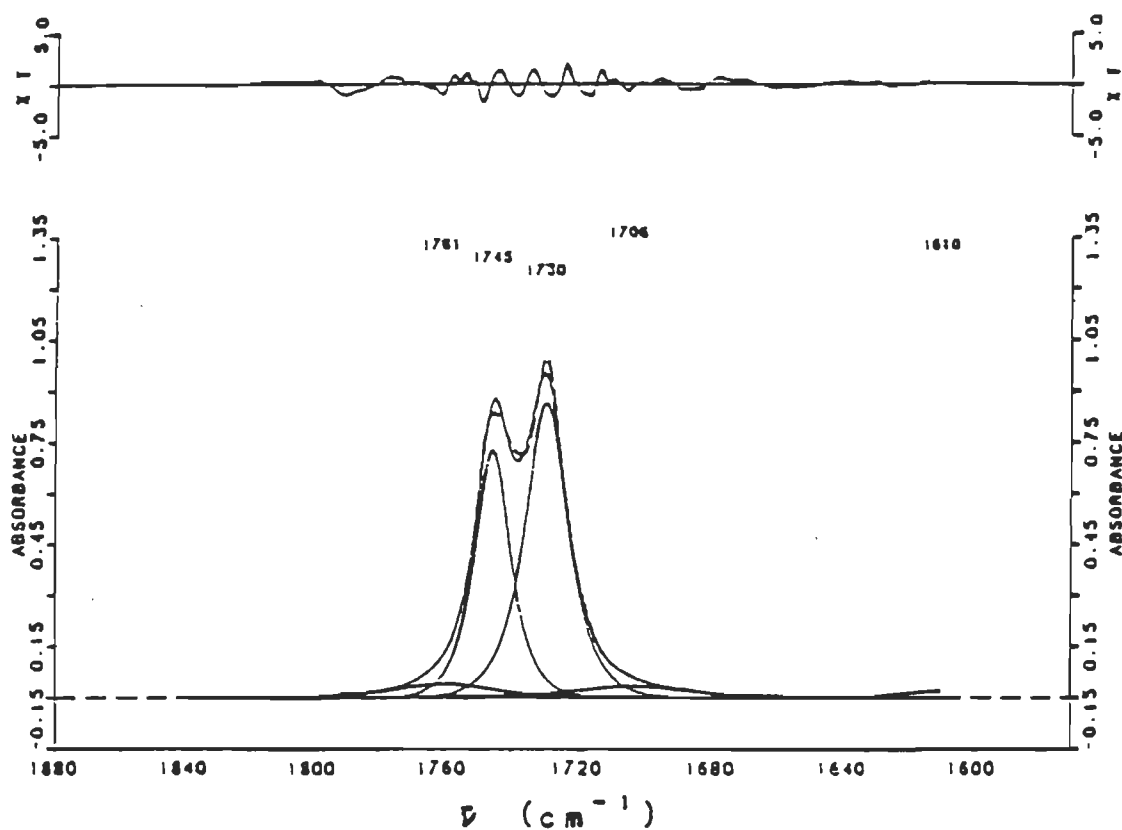


Figure 3. Simulation à 5 bandes du spectre d'une solution 203 mM de cyclopentanone ^{16}O dans le chloroforme. La ligne brisé est le spectre expérimental, la ligne pleine est le spectre calculé. Les composantes individuelles sont indiquées par les chiffres qui indiquent leur position. En haut est le résidu (14).

Table 2: Indices* de bandes pour la simulation à 5 bandes du spectre d'une solution 203 mM de la cyclopentanone ^{16}O dans le chloroforme (14).

Bande #	x_1 Absor.	x_{2-1} cm^{-1}	x_3 cm	x_4 cm	R	Zb cm^{-1}	Surf** %
Indices de bande suggérés							
1	,033 0	1764,1 0	0,0575 0	0,0247 0	0,70	30,0	
2	,757 0	1745,2 0	0,1393 0	0,0496 0	0,74	12,8	
3	,872 0	1729,5 0	0,1232 0	0,0428 0	0,74	14,6	
4	,042 0	1708,2 0	0,0565 0	0,0063 0	0,80	35,0	
5	,019 0	1609,8 0	0,0565 0	0,0063 0	0,80	35,0	
alpha= ,0000 0							
Indices de bande obtenues							
1	,042 0	1760,0 0	0,0514 0	0,0144 0	0,78	36,3	6,2
2	,734 0	1745,4 0	0,1465 0	0,0535 0	0,73	12,6	36,1
3	,873 0	1729,7 0	0,1231 0	0,0444 0	0,73	14,6	51,3
4	,036 0	1705,6 0	0,0468 0	0,0044 0	0,81	42,3	6,4
5	,021 0	1610,2 0	0,0518 0	0,0518 0	<u>0,65</u>	<u>31,4</u>	
alpha=-0,00174					moyenne (bandes #1 à #4)	0,79	26,4
					± déviation standard	0,07	13,0

x_1 , hauteur du sommet

R, rapport de forme

x_2 , nombre d'ondes du sommet

Zb, largeur de bande à mi-hauteur

x_3 , indice de Cauchy

Surf, surface de bande

x_4 , indice de Gauss

* Un indice de bande suivi d'un "0" ou d'un "1" indique que l'indice peut ou ne peut pas varier lors de l'itération.

** Valeur en % d'une bande par rapport à la somme des surface des bandes #1 à #4.

du cyclopentanone (fig. 5 et table 2) est bonne avec la restriction que les bandes 1 et 4 soient attribuées à des bandes autres que les bandes carbonyles (14).

2.4 Les techniques d'affinement

Lorsque les indices de départ pour simuler un spectre sont près de la réalité, la simulation par itération converge rapidement. Deux paramètres sont essentiels à la bonne simulation d'un spectre: le nombre de bandes et leur position. Dans un spectre expérimental où il y a de nombreuses bandes qui se superposent, ces deux paramètres ne sont pas toujours évidents. Afin de les déterminer, il faut procéder par l'affinement des spectres qui consiste à diminuer la largeur des bandes. Deux techniques d'affinement ont été utilisées: la technique de dérivée seconde de Savitsky et Golay (29-31) et la technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier développée par Kauppinen *et al.* (32-35).

2.4.1 Dérivée seconde

Selon Keighley (33), même si la forme complexe d'une bande infrarouge ne peut être représentée exactement par un modèle mathématique simple, les fonctions de Cauchy et de Gauss ont un profil qui approche celui d'une bande infrarouge.

La dérivée première de la fonction de Cauchy dont l'équation est donnée en [2.1] est:

$$\frac{dA_c(\tilde{\nu})}{d(\tilde{\nu})} = \frac{-2x_1x_3^2(\tilde{\nu}-x_2)}{(1+x_3^2(\tilde{\nu}-x_2)^2)^2} \quad [2.19]$$

La dérivée seconde de cette fonction est:

$$\frac{d^2A_c(\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}^2} = \frac{2x_1x_3^2(3x_3^2(\tilde{\nu}-x_2)^2-1)}{1+x_3^2(\tilde{\nu}-x_2)^2)^3} \quad [2.20]$$

La dérivée première de la fonction de Gauss donnée en [2.3] est:

$$\frac{dA_G(\tilde{\nu})}{d(\tilde{\nu})} = \frac{-2x_1x_4^2(\tilde{\nu}-x_2)}{e^{x_4^2(\tilde{\nu}-x_2)^2}} \quad [2.21]$$

La dérivée seconde est:

$$\frac{d^2A_G(\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}^2} = \frac{2x_1(2x_4^4(\tilde{\nu}-x_2)^2-x_4^2)}{e^{x_4^2(\tilde{\nu}-x_2)^2}} \quad [2.22]$$

La figure 4 montre des exemples de dérivées d'une courbe simulant une bande infrarouge. La courbe de la dérivée première (en bas, à gauche) change de signe à la fréquence qui correspond au sommet de la courbe originale. Ainsi la dérivée première peut servir à localiser les sommets isolés mais ne peut pas servir à affiner les spectres. La dérivée seconde (en haut, à droite) montre une bande affinée par rapport à la bande originale avec deux lobes négatifs de chaque côté. La dérivée quatrième (en bas, à droite) montre une bande encore plus étroite mais ayant quatre lobes, deux négatifs et deux positifs.

Une mesure expérimentale contient toujours du bruit. Le calcul de la dérivée d'un spectre avec trop peu de points fait ressortir les variations rapides du signal. Pour diminuer l'impact du bruit, le calcul doit utiliser une zone d'échantillonnage assez large. Une bande infrarouge s'étend sur plusieurs nombres d'ondes alors que le bruit couvre une gamme de fréquences plus étroite. Le bruit peut être atténué par un lissage qui consiste à faire une moyenne pondérée de plusieurs points voisins du point analysé. Cette méthode a l'inconvénient d'élargir les bandes. Il faut choisir soigneusement les paramètres du calcul de la dérivée afin de minimiser cet inconvénient.

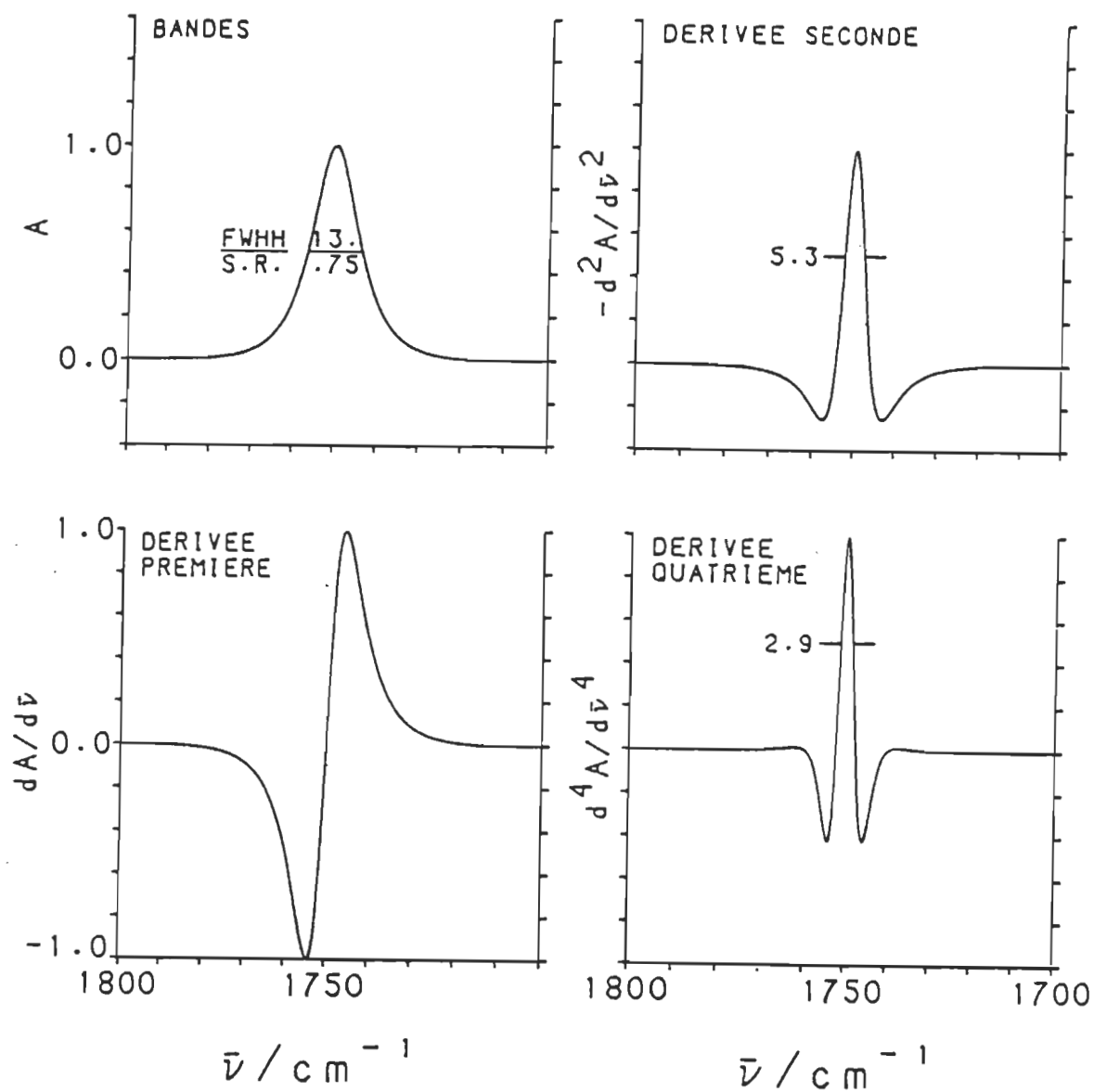


Figure 4. Dérivées: première, deuxième et quatrième d'une courbe d'absorption théorique originale;
 en haut à gauche, courbe originale;
 en bas, à gauche, dérivé première;
 en haut, à droite, dérivée seconde;
 en bas, à droite, dérivée quatrième.

Savitsky et Golay (29) ont développé une méthode pour lisser un spectre. Cette méthode sert également à calculer les dérivées de spectres lissés. Une zone lissante est constituée par les $2n + 1$ points dont les abscisses sont les plus proches de celle du point recherché. Dans cette zone, une bonne approximation du spectre lissé est la courbe polynomiale dont la somme des carrés des écarts d'ordonnée avec les points est la plus petite. Les dérivées du spectre lissé peuvent être calculées directement en utilisant une dérivée du polynôme au lieu du polynôme.

Pour chaque point, la zone lissante est déplacée, et le polynôme change. Seul le point central de cette courbe polynomiale est conservé pour le spectre lissé. Une moyenne pondérée des ordonnées originales de la zone lissante est utilisée pour calculer rapidement l'ordonnée du point central.

$$Y_j^* = \frac{\sum_{i=-m}^{i=m} C_i \cdot Y_{j+i}}{\sum_{i=-m}^{i=m} C_i} \quad [2.23]$$

où Y_j^* est la $j^{\text{ème}}$ ordonnée du spectre lissé, C_i est le coefficient de pondération, Y_{j+i} est la $j+i^{\text{ème}}$ ordonnée du spectre original.

Les coefficients de pondération C_i sont déterminés par l'ordre de la dérivée (p), par le degré du polynôme (n) et par le nombre de points de la zone lissante ($2n + 1$). L'ordre de la dérivée doit être inférieur au degré du polynôme. Le degré du polynôme doit être inférieur au nombre de point de la zone lissante.

La figure 5 montre l'effet de ces calculs sur une fonction produit Cauchy-Gauss. Cette fonction simule une bande infrarouge carbonyle. La comparaison entre la courbe originale a et les courbes de dérivées b , c et d montre qu'une plus grande zone lissante élargit la bande et donne des lobes négatifs plus prononcés. Par contre, la comparaison entre les courbes c et d montre que pour des zones lissantes trois fois plus étroites que la bande, les lobes négatifs et la largeur de bande à mi-hauteur ne varient presque plus.

K est le facteur d'affinement défini par Kauppinen et al (32).

$$K = \frac{2\sigma}{\Delta\tilde{\nu}_{1/2}} \quad [2.24]$$

où 2σ est la pleine largeur de la bande à mi-hauteur du spectre original, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ est la pleine largeur de bande à mi-hauteur du spectre affiné. Les valeurs de K sont déterminées en considérant la largeur de bande à mi-hauteur avant et après affinement de la courbe théorique.

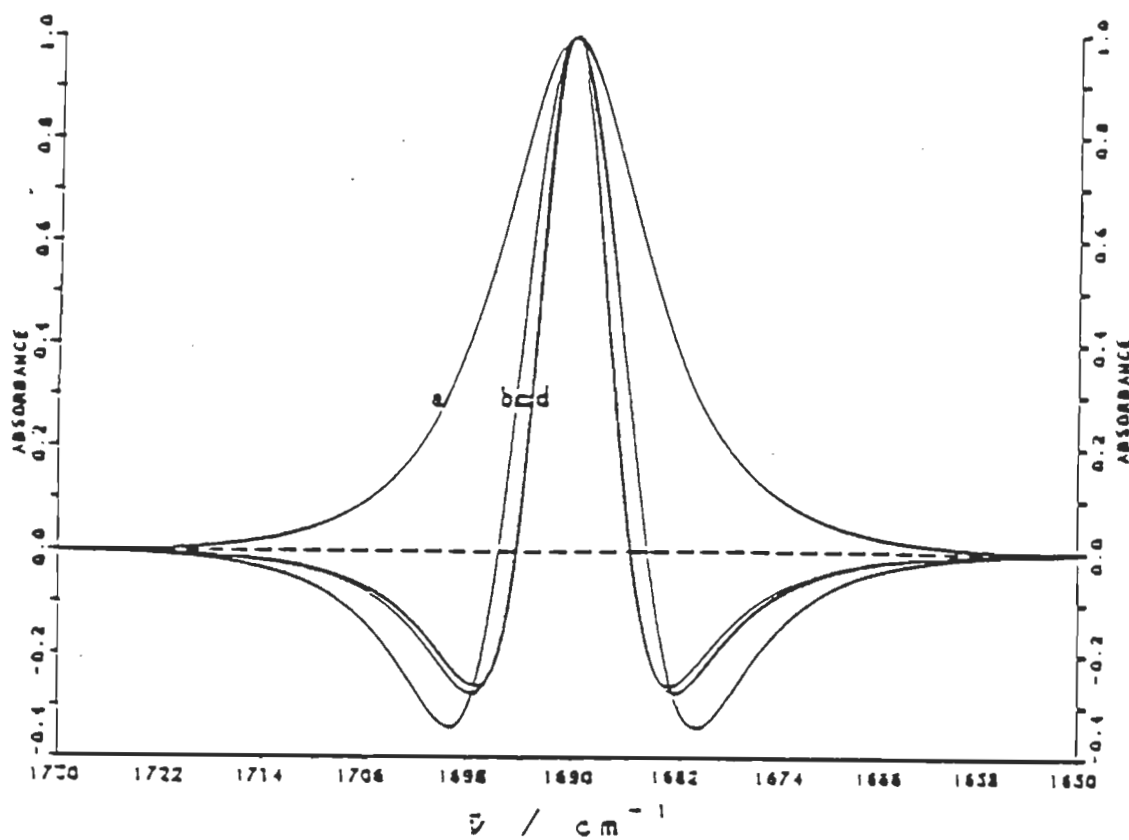


Figure 5. Dérivée seconde avec différents lissages d'une courbe théorique.

- a) Fonction produit dont le rapport de forme est 0,75 et dont la largeur à mi-hauteur est 13 cm^{-1} .
L'écart entre les points est de $0,25 \text{ cm}^{-1}$;
- b) dérivée seconde normalisée de a avec zone lissante de 57 points ($K = 1,6$);
- c) dérivée seconde normalisée de a avec zone lissante de 25 points ($K = 2,3$);
- d) dérivée seconde normalisée de a avec zone lissante de 13 points ($K = 2,3$).

Une courbe théorique de fonction produit ne contient pas de bruit. Dans les spectres expérimentaux, plus la zone lissante est large plus le bruit diminue. Savitsky et Golay (29) suggèrent de choisir une zone lissante plus étroite que chaque inflexion significative du spectre pour éviter de trop élargir les bandes.

2.4.2 Autodéconvolution par transformée de Fourier

Kauppinen *et al.* (33) ont développé une technique d'autodéconvolution par transformée de Fourier en utilisant la fonction Cauchy comme modèle de bande infrarouge. Au laboratoire de spectroscopie moléculaire à l'UQTR, la technique fut modifiée afin d'utiliser une fonction produit qui permet d'obtenir des résultats meilleurs qu'avec la fonction de Cauchy seulement (15,34,35). De plus une méthode semi-analytique de transformée de Fourier est utilisée.

2.4.2.1 La transformée de Fourier inverse des fonctions de forme

Les fonctions de forme de Cauchy, Gauss et produit sont illustrées sur la figure 6 avec la transformée de Fourier inverse. L'expression analytique des fonctions de forme des bandes de laquelle la fonction de forme linéaire est un cas particulier, est aussi donnée. Pour les fonctions de forme des bandes, la fonction produit donnée par l'équation [2.5] est utilisée. Pour représenter une fonction de forme pure, $X_1 = 1$ et $X_2 = 0$. Pour une bande infrarouge $X_1 \neq$ ou $= 1$ et $X_2 \neq 0$. Le rapport de forme de la bande (R) et le facteur d'affinement spectral (K) sont définis précédemment à l'équation [2.8].

La transformée de Fourier inverse des fonctions de Cauchy et de Gauss est simplement calculée à partir des tables après avoir introduit la valeur des constantes (36). La transformée de Fourier inverse de la fonction produit n'est pas simple. Les étapes mathématiques pour obtenir cette transformée sont données dans la section suivante.

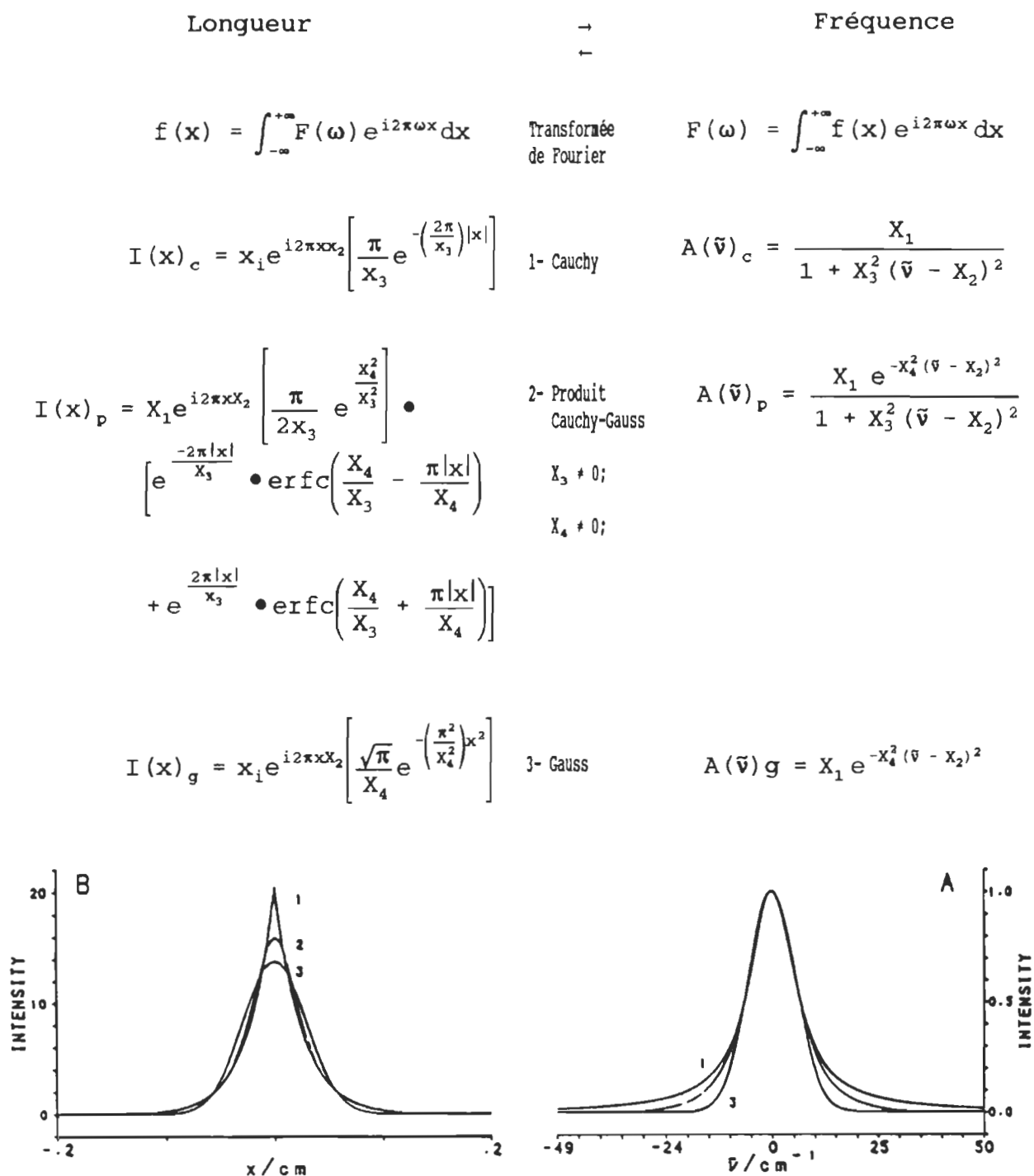


Figure 6: Fonction de forme Cauchy, Gauss, produit et leur transformée de Fourier inverse. En haut les équations appropriées.

2.4.2.2 Développement analytique de la transformée de Fourier de la fonction produit (34, 35)

Soit une bande, $A(\tilde{\nu})_p$, tel que définie précédemment par:

$$A(\tilde{\nu})_p = A(\tilde{\nu}) = \frac{X_1}{1 + X_3^2 (\tilde{\nu} - X_2)^2} e^{-X_4^2 (\tilde{\nu} - X_2)^2} \quad [2.5]$$

où X_1 est l'intensité au maximum de la bande, X_2 est la position de la bande (en cm^{-1}), X_3 est l'indice de Cauchy, et X_4 est l'indice de Gauss. Si $X_1 = 1$ et $X_2 = 0$ alors $A(\tilde{\nu})$ devient la fonction de forme de la bande. La transformée de Fourier inverse, $F^{-1}[A(\tilde{\nu})]$ de la bande est donné par

$$I(x)_p = I(x) = F^{-1}[A(\tilde{\nu})] = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\tilde{\nu}) e^{-i2\pi\tilde{\nu}x} d\tilde{\nu} \quad [2.25]$$

la transformée de Fourier correspondante est:

$$F[I(x)] = A(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) e^{i2\pi\tilde{\nu}x} dx \quad [2.26]$$

Utilisant les propriétés de linéarité de $F^{-1}[A(\tilde{\nu})]$, et suivant la méthode donnée par Chapados et al. (34,35), nous obtenons:

$$I(x)_p = F^{-1}[A(\tilde{\nu})_p] = X_{ie}^{i2\pi x X_2} \cdot B \quad [2.27]$$

où B est donné par

$$B = \frac{\pi}{2x_3} e^{\frac{x_4^2}{x_3^2}} \left[e^{\frac{-2\pi|x|}{x_3}} \operatorname{erfc}\left(\frac{x_4}{x_3} - \frac{\pi|x|}{x_4}\right) + e^{\frac{2\pi|x|}{x_3}} \operatorname{erfc}\left(\frac{x_4}{x_3} + \frac{\pi|x|}{x_4}\right) \right] \quad [2.28]$$

2.4.2.3 Explication graphique de la méthode analytique

Suivant la méthode de Kauppinen et al. (33) avec la différence que nous utilisons une fonction produit au lieu d'une fonction Cauchy pure, la méthode de rehaussement spectral par déconvolution de Fourier est la suivante (Fig. 7): 1) une bande située à 1675 cm^{-1} avec un rapport de forme (R) de 0,75 et une largeur à mi-hauteur de 13 cm^{-1} est générée par le programme de Pitha et Jones (14, 25) (Fig 7D), 2) la transformée de Fourier inverse de cette bande est faite (Fig 7D'); 3) une fonction de forme linéaire avec un $R = 0,75$ et $\text{FWHH} = 13 \text{ cm}^{-1}$ (Fig 7B) est la transformée de Fourier inverse (fig. 7B'); 4) une fonction d'apodisation triangulaire carrée est générée 7A'; 5) cette fonction est divisée par la fonction dans 7B' pour donner une nouvelle fonction d'apodisation, 7C'; 6) cette fonction est multipliée par l'interférogramme 7D' pour donner l'interférogramme, 7E'; 7) la transformée de

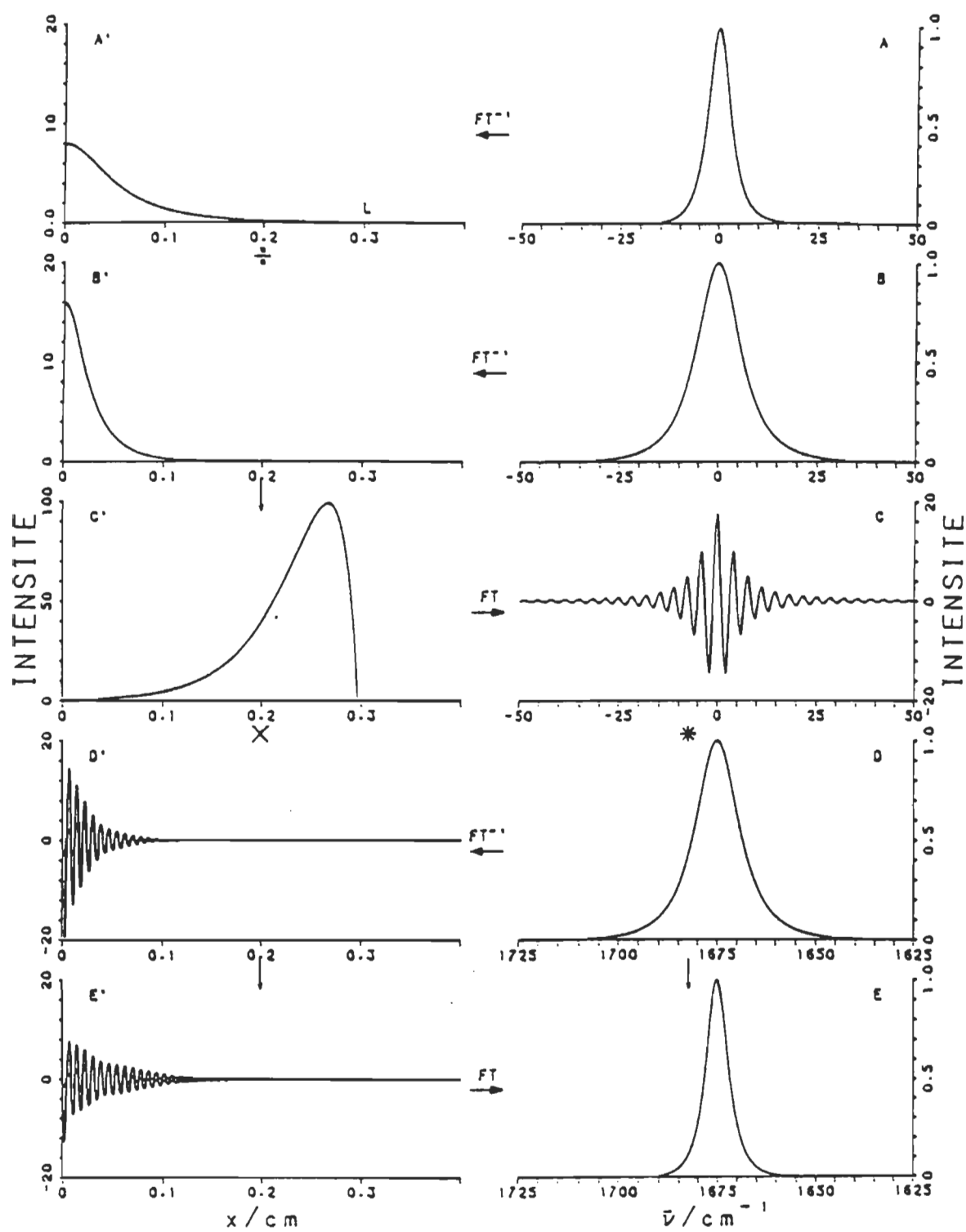


Figure 7: Affinement par transformée de Fourier.

Fourier de cet interférogramme donne le spectre déconvoluté, 7E. La fonction de forme linéaire utilisé en 2) est une fonction produit ayant 0,75 Cauchy et 0,25 Gauss ($R = 0,75$) avec une FWHH = 13 cm^{-1} . La bande infrarouge choisie dans la Fig 7D sert d'exemple pour illustrer la méthode. Le degré d'affinement est une fonction de la fonction de forme et de la fonction d'apodisation. Pour cette dernière fonction la limite L est le paramètre variable. Plus L est grand plus l'affinement est grand.

2.5 Calcul de l'absorbance à partir des micro-ondes

Des mesures en micro-ondes ont été faites afin de localiser un point situé proche de 0 cm^{-1} dans le spectre infrarouge de l'acétone dans le disulfure de carbone. Pour transformer les mesures en valeur d'absorbance, il faut procéder de façon suivante. La mesure de constante diélectrique prise dans la région des micro-ondes est transformée à l'aide de l'équation:

$$\alpha = \frac{1}{\ell} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{2\pi\epsilon v}{n} \quad [2.29]$$

ou α est l'intensité d'absorption en s^{-1} , ϵ est l'absorption, v est la fréquence en hertz de l'absorption, n est l'indice de réfraction du milieu soit 1,628 pour le CS_2 (37), ℓ est la longueur du parcours optique dans l'échantillon, I_0 est

l'intensité lumineuse initiale du faisceau lumineux et I est l'intensité lumineuse finale du faisceau. En divisant l'équation 2.29 par la vitesse de la lumière on obtient:

$$\alpha = \frac{1}{\ell} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{2\pi \epsilon \nu}{n c} = \frac{2\pi \epsilon \tilde{\nu}}{n} \quad [2.30]$$

où $\tilde{\nu}$ est le nombre d'onde en cm^{-1} . L'intensité d'absorption (α) est maintenant en cm^{-1} . Si on multiplie α par 2,303 et ℓ alors on obtient l'absorption en unité d'absorbance:

$$\text{Int.} = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = 2.303 \ell \alpha \quad [2.31]$$

2.6 Position des bandes infrarouges des espèces isotopiques

La position des bandes vibrationnelles d'élongation est calculée en première approximation par la relation suivante:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [2.32]$$

où $\tilde{\nu}$ est nombre d'onde en cm^{-1} , k est la constante est la constante de force, c est la vitesse de la lumière et μ est la masse réduite. Cette dernière est défini comme suit:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad [2.33]$$

où m_1 est la masse d'un atome et m_2 est la masse de l'autre atome qui vibrent ensemble. À partir des équations 2.32 et 2.33, on obtient la position (en cm^{-1}) de la vibration:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}} \quad [2.34]$$

Pour calculer le rapport des positions entre deux isotopes, on divise la position de l'espèce la plus abondante par celle de l'espèce la moins abondante. Les constantes s'annulent, seulement les masses ne se simplifient pas. On obtient l'équation 2.35

$$\frac{\tilde{\nu}_1}{\tilde{\nu}_3} = \sqrt{\frac{m_3 [m_1 + m_2]}{m_1 [m_3 + m_2]}} \quad [2.35]$$

où m_3 est un isotope de m_1 . À partir du nombre d'onde de la vibration de l'isotope le plus abondant, la position (en cm^{-1}) de la vibration de l'espèce la moins abondante est calculée.

3. PARTIE EXPÉRIMENTALE

3.1 Instrumentation

3.1.1 Préparation des cellules

Les fenêtres de KBr utilisées pour les spectres en transmission sont passées à l'abrasif et polies. Ces fenêtres sont montées sur un support métallique. Pour la majorité des solutions, un espaisseur de 1,073 mm est utilisé. En plus, pour l'acétone pur, un espaisseur de 100 μm est utilisée.

3.1.2 Chromatographie en phase gazeuse

La pureté des substances utilisées, a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est le modèle 3700 de Varian et il est équipé d'une colonne SE30 3% d'une longueur de 1,85 m, la température de la colonne est de 30,0°C. Les résultats de la chromatographie montre que les substances sont pures sauf le chloroforme qui contient de l'éthanol qui est l'agent conservateur. Cette impureté est complètement disparue après traitement sur colonne de silice.

3.1.3 Spectres

3.1.3.1 Spectre infrarouge de l'acétone

Le spectromètre infrarouge utilisé est le modèle 180 de PERKIN-ELMER. Cet appareil a été calibré à partir des bandes infrarouges de rotation-vibration de l'eau (38). Le spectromètre est relié à un DATA STATION pour l'acquisition des données sur disquettes. Trois spectres reproductibles sont obtenus pour chaque solution et pour chaque solvant pur. Les spectres ont été enregistrés entre 4200 à 300 cm^{-1} avec une résolution moyenne de 2 cm^{-1} .

Une difficulté expérimentale rencontrée a été l'étanchéité des cellules. Le faisceau lumineux infrarouge intense chauffe l'échantillon ce qui provoque l'évaporation des solvants qui ont un point d'ébullition bas. Si une bulle d'air se forme dans le parcours optique durant l'enregistrement du spectre il sera impossible d'obtenir trois spectres reproductibles. Il faut alors recommencer jusqu'à l'obtention des trois spectres identiques.

3.2 Traitement informatique

3.2.1 Logiciels

Dans cette section nous donnons une brève description des programmes qui ont été utilisés pour le traitement des données. Les listages des différents logiciels indiqués ci-après sont en réserve au laboratoire de spectroscopie moléculaire à l'UQTR. Ces listages sont trop volumineux pour être annexés au présent mémoire puisqu'ils couvrent quelques trois cents pages de parchemin informatique.

3.2.1.1 Logiciels pour le DATA STATION

CTR1.TK

Programme écrit en binaire relogeable pour échanger par modem les spectres conservés sur disquette par le DATA STATION 3600.

IF553.SP

Programme écrit en binaire relogeable pour faire l'acquisition par DATA STATION 3600 des données mesurées par le spectrophotomètre en UV-visible.

PECDS.TK

Programme du DATA STATION 3600 écrit en binaire relogeable pour montrer à l'écran les spectres, faire différentes opérations mathématiques et faire tracer les spectres sur papier.

TERMY.TK

Programme écrit en binaire relogeable pour faire l'acquisition par DATA STATION 3600 des données mesurées par le spectrophotomètre PERKIN-ELMER 180.

La figure 8 montre l'organisation des logiciels et des fichiers de données utilisés par le DATA STATION 3600 et le Cyber 825.

3.2.1.2 Logiciels pour le Cyber 825

DIGITALISEUR

Table servant à transférer les graphiques sur papier au Cyber 825, dans un fichier commençant par la lettre G (ex: GGPA123).

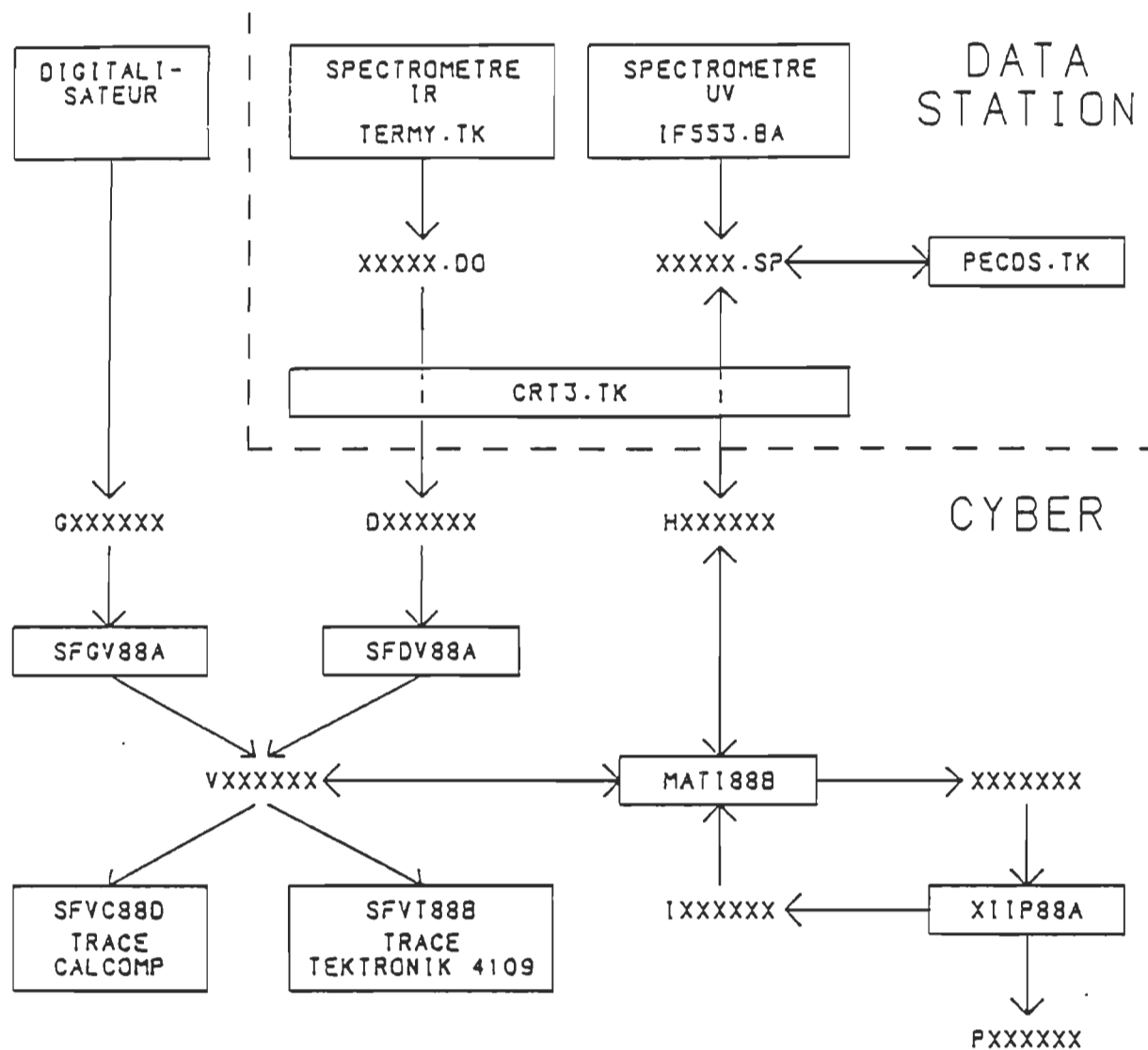


Figure 8: Diagramme du traitement informatique des données
sur CYBER et sur le DATA STATION

XIIP88A

Version en binaire relogeable d'un programme écrit en Fortran pour simuler les composantes d'un massif d'absorption (ex: la région des carbonyles).

MATI88B

Version en binaire relogeable d'un programme écrit en Fortran pour lire et transcrire dans différents formats des données enregistrées sur disques par le Cyber 825, et pour effectuer diverses opérations mathématiques.

SFGV88A

Version en binaire relogeable d'un programme écrit en Fortran pour transformer les fichiers commençants par la lettre G (ex: GGPA356) en fichiers commençants par la lettre V (ex: VGPA356).

SFDV88A

Version en binaire relogeable d'un programme écrit en Fortran pour transformer les fichiers commençants par la lettre D (ex: DGPC627) en fichiers commençants par la lettre V (ex: VGPC627).

SFVC88D

Version en binaire relogeable d'un programme écrit en Fortran pour imprimer les fichiers de traçage commençants par la lettre V (ex:VGPC627) sur la traceuse CALCOMP.

SFVT88B

Version en binaire relogeable d'un programme écrit en Fortran pour imprimer les fichiers de traçage commençants par la lettre V (ex:VGPC627) sur l'écran d'un micro-ordinateur TEKTRONIK 4109.

3.2.2 Préparation des données

Les données, qui sont enregistrées sur disquettes, sont transférées sur l'ordinateur central de l'UQTR, un Cyber 825 de Control Data. Les données sont dans un format compatible au programme de traitement des données. Les spectres traités par ce programme sont vérifiés avec les données originales afin de s'assurer de leurs exactitudes. La moyenne et la soustraction du spectre de base sont faites. Les spectres sont transformés en absorbance et sont prêts aux traitements numériques ultérieurs. La référence 16 donne les détails du traitement informatique.

3.2.3 Concaténation des spectres de l'acétone dans le CS₂

Les quatre spectres infrarouges de l'acétone dans le CS₂ à différentes concentrations sont utilisées pour faire un seul spectre avec un rapport signal sur bruit très grand. Premièrement, l'absorption molaire des quatre spectres infrarouges de l'acétone dans le CS₂ sont obtenus avec la relation suivante:

$$\frac{\alpha}{\rho} = \frac{1}{\ell} \cdot \frac{1}{\rho} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad [3.1]$$

où I_0 est l'intensité lumineuse du faisceau infrarouge après le passage de ce dernier à travers le solvant pur, I est l'intensité lumineuse du faisceau infrarouge après le passage de ce dernier à travers l'échantillon, ℓ est la distance du parcours optique de la cellule, ρ est la concentration de l'acétone en mol/l. Deuxièmement, la meilleure partie de chaque spectre est utilisée pour la concaténation afin d'obtenir le spectre désiré.

3.2.4 Simulation spectrale

La méthode de simulation utilisée est la méthode de Pitha et Jones décrite dans la section 2.3 (16).

3.2.5 Dérivée seconde de Savitsky et Golay (30)

Nous utilisons une zone lissante de 49 points avec un polynôme du troisième degré (voir la section 2.4 du présent mémoire). L'intervalle entre les points est de 0.25 cm^{-1} . La fonction de la dérivée seconde obtenue est multipliée par -1 afin que le pic de la dérivée seconde soit positif près de la bande et elle est normalisée par rapport à l'intensité de cette bande.

3.3 Préparation des échantillons

3.3.1 Caractéristique des solvants

Les six solvants utilisés pour les solutions de l'acétone sont le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le bisulfure de carbone, le cyclohexane, le benzène et le n-hexane. Les six solvants ainsi que l'acétone sont de type spectrograde et viennent de la compagnie Fischer.

3.3.2 Solutions de l'acétone

Une série de solutions a été faite en mettant des quantités précises d'acétone liquide dans des ballons jaugés et en diluant avec les différents solvants. Les quantités sont données à la table 3.

Une autre série de solutions a été faite en mettant des quantités précises d'acétone liquide dans quatre ballons jaugés auxquels du bisulfure de carbone est ajouté. Ces quantités sont données à la table 4.

3.3.3 La chlorophylle en multicouche

Les spectres d'un film de Langmuir-Blodgett composé de 40 couches (multicouche) de chlorophylle a sont déposés sur les deux côtés d'une lamelle ATR en Ge.

Les spectres infrarouges ont été pris sur un spectromètre Unican SP 200G en utilisant une expansion d'échelle afin d'augmenter la précision des bandes. La précision de quelques spectres a été vérifiée avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer model 180. La technique de la réflexion interne multiple d'un échantillon a été utilisée puisqu'elle permet d'augmenter

Table 3: Solutions d'acétone dans différents solvants

Quantité d'acétone (mg)	Solvant	Volume Total (mℓ)	Concentration (mol/ℓ)
29,9	CCl ₄	50,0	0,0125
29,26	CHCl ₃	50,0	0,0122
30,31	CS ₂	50,0	0,0123
30,11	Cyclohexane	50,0	0,0125
29,16	Benzène	50,0	0,0122
31,51	n-hexane	50,0	0,0131

Table 4: Les solutions d'acétone dans le bisulfure de carbone.

Quantité d'acétone (mg)	Solvant	Volume Total (mℓ)	Concentration (mol/ℓ)
51,4	CS ₂	50,0	0,017699
206,5	CS ₂	50,0	0,071109
865,56	CS ₂	50,0	0,298058
716,19	CS ₂	10,0	1,4921

l'intensité du signal. L'intensité de la bande carbonyle la plus forte est d'environ 45%.

Les données ont été transférées sur le Cyber. La calibration a été faite à partir des bandes d'eau résiduelles. Par la suite, ces bandes d'eau sont soigneusement soustraites. Finalement, le bruit a été enlevé des spectres par la méthode d'apodisation dans le domaine des longueurs obtenus par transformée de Fourier inverse. Après l'apodisation, le résultat est retourné dans le domaine des fréquences par transformée de Fourier. Cette opération permet d'améliorer la qualité des spectres sans modifier la forme des bandes.

Chapitre 4

Résultats

4.1 Acétone dans différents solvants entre 4200 et 300 cm^{-1}

La bande infrarouge carbonyle est influencée par l'environnement du groupement fonctionnel. Afin d'observer, ce phénomène nous avons obtenu le spectre de l'acétone dans différents solvants.

4.1.1 Spectres de l'acétone dans différents solvants

Les spectres de l'acétone dans le chloroforme, le bisulfure de carbone, le benzène, le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane et le n-hexane ont été pris entre 4200 et 300 cm^{-1} . Ces spectres qui sont montrés sur la figure 9 seront utilisés pour l'attribution des bandes fondamentales et des bandes de combinaison. La détermination des bandes de combinaisons est importante puisque nous pouvons trouver de telles bandes près de la bande carbonyle. La position des bandes est donné dans la table 5.

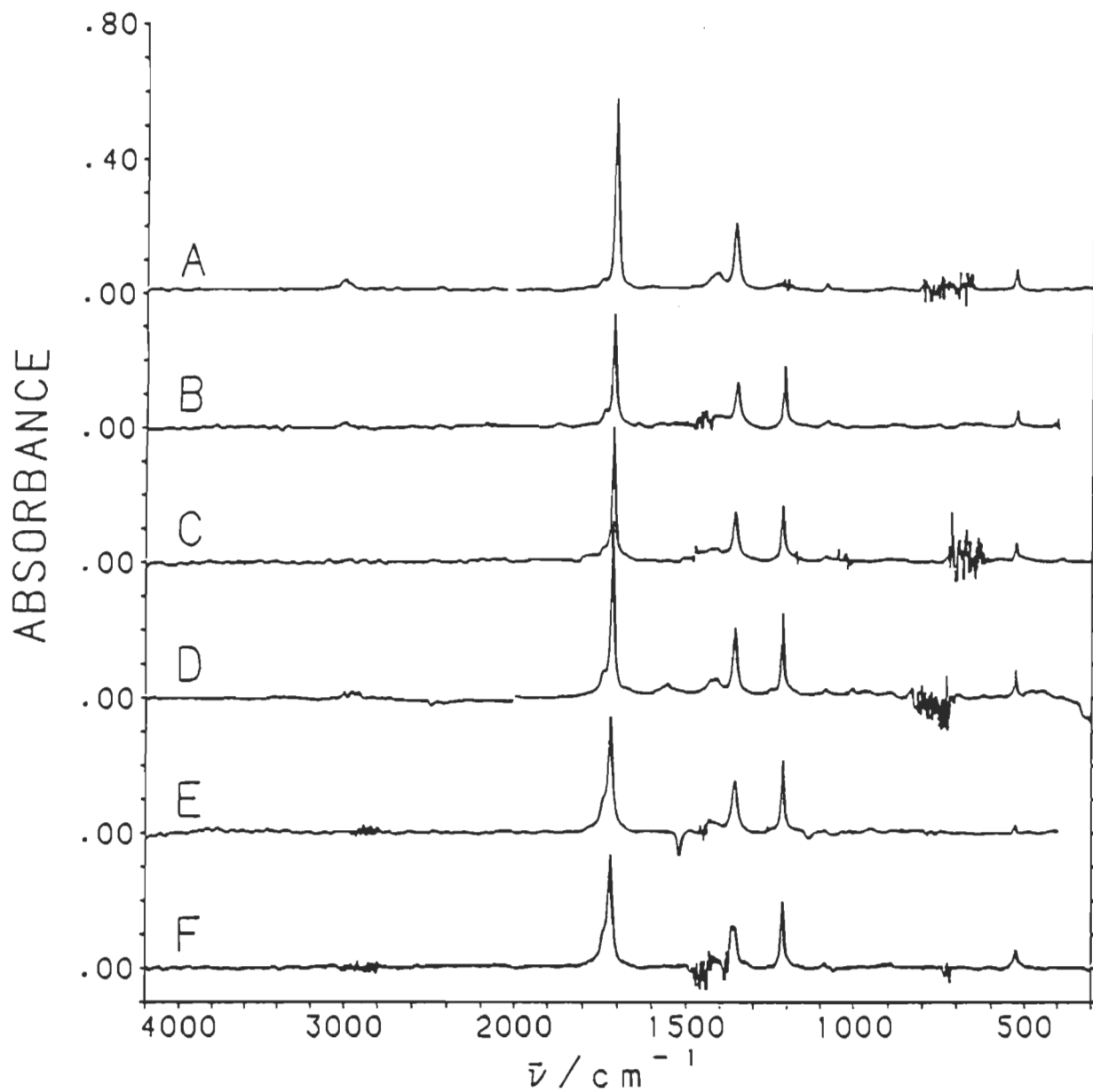


Figure 9: Spectres de l'acétone dans différents solvants.

- A: Chloroforme;
- B: Bisulfure de carbone;
- C: Benzène;
- D: Tétrachlorure de carbone;
- E: Cyclohexane;
- F: Hexane.

Table 5: Position en cm^{-1} des bandes de l'acétone dans différents solvants

Attribution	Gaz	Gaz	Liquide	CHCl_3	CS_2	Benz.	CCl_4	C-hexa ^a	Hexane
	Shiman. ¹			Ce travail					
ν_{rt}					62 f, br ²	63 f, br ²	67 f, br ²		33 f, br ²
ν_{12}	ia (105)								
ν_{24}	109								
			346						
ν_8	385 f	388 f	391 f		~390 f				
			448 ttf		414 ttf			414 ttf	
ν_{23}	484 f		484 é f		489,0 f	484,5 f		491 tf	
ν_{19}	530 i	527 m	529 m	530 m	527,0 i	528 m	528 m	528 m	527 m
$\nu_{23}+\nu_{24}$	(593)		599 ttf						
			668 ttf		652,6 f				
			725 ttf						
ν_7	777 f	~778 f	784 f		781,0 f				
ν_{11}	ia (877)								
ν_{18}	891 m	899 f	902 m	901 f	896,5 m	901 f			
$\nu_8+\nu_{23}+\nu_{24}$	(978)		976 ttf		971 tf				
ν_6	(1066)	1057 f	1064 tf	1058	1058 é ttf				
ν_{22}	1090,5 m	1091 w	1092 m	1089 i	1086,5 i	1088 f	1087 f	1089 f	1089 f
					1188 é f				
ν_{17}	1215,5 ti	1216 ti	1221 ti		1214,4 ti	1217 ti	1217 ti	1214 ti	1214 ti
$\nu_{5/16}$	1363,5 ti	1366 ti	1362 ti	1362 ti	1356,0 ti	1359 ti	1358 ti	1356 ti	1360 ti
ν_{15}	1410 i		1419	1418 i	1417 i	1415	1416 i		
ν_{10}	ia (1426)	1425							
ν_4	1435 i	1434	1433 i	1433 i	-	1430	1433 i		
ν_{21}	1454 i	1454 m	1454 m		-		1456 i		
			1470 tf	1466 f			1469 f		
		1537 f	1538 tf				1520 f		
ν_3 (¹³ C)			1678 é m	1674 é	1677 tf		1683 é	1686 é	1679 é
ν_3	1731 ti	1737 ti	1717 ti	1711 ti	1715,7 ti	1715 ti	1717 ti	1722 ti	1722 ti
$\nu_{19}+\nu_{17}$	(1746)		1739 i	1749 i	1741,0 m	1742 m	1740 i	1742 i	1744 i
$2\nu_{11}$	(1754)		1750 é m						
$2\nu_{18}$	(1782)			1793 f	1783 étf				1784 tf
$\nu_4+\nu_8$	(1820)		1838 étf		1821 éttf				
$\nu_{19}+\nu_5$	(1893)		1877 étf		1877 ttf		1874 tf	1908 é	
$\nu_3+\nu_8$	(2116)		1999 tf		1989 tf		1995 tf		
			2136 tf						
			2151 tf	2146 tf					
			2238 étf	2232 tf					
			2264 tf						
			2337 éttf						
			2354 ttf						
			2438 ttf	2446 tf	2442 ttf				
$\nu_3+\nu_7$	(2508)		2497 ttf						

Table 5: Suite

Attribution	Gaz	Gaz	Liquide	CHCl ₃	CS ₂	Benz.	CCl ₄	C-hexa ⁴	Hexane
	Shiman. ¹		Ce travail						
$\nu_{17}+\nu_5$	(2579)		2570 tf 2653 éttf		2560,8				2697 éttf
				2720					
$\nu_{15}+\nu_{16}$	(2773)		2776 tf	2790	2770				
$2\nu_{15}$	(2820)		2840 éttf		2832				
		2857		2860					
ν_{21}, ν_{14}	2937 i	2937 m	2918 i	2920	2911 m		2920 m		
ν_9	ia (2963)								
ν_{20}	2972 i		2961 m		2949 m		2964 m		
ν_{11}, ν_{13}	3018,5 i	3016 i	2999 i	3000	2994,5 m		3000 m		
		3068ém	3077é f		3065 é f		3082 tf		
$2\nu_3$	(3462)		3410 m		3415 m				
		3458 f	3450 f		3445 é f				
$\nu_{11}+\nu_{19}$	(3549)		3520 tf 3605 tf		~3521 tf				
$\nu_2+\nu_7$	(3714)				3678 tf				
$\nu_{11}+\nu_7$	(3796)		3785 ttf						
		3853 tf	3810é						
$\nu_{20}+978$	(3950)		3914 tf						
					3977 ttf				
$\nu_{22}+\nu_2$	(4028)		4008 f		3996 ttf				
$\nu_{22}+\nu_{11}$	(4109)		4060 f		4051 ttf				
$\nu_{17}+\nu_2$	(4153)		4138 f		4125 ttf				
$\nu_{17}+\nu_9$	(4179)		4182 f		4166 ttf				

Intense, médium, faible, très, épaulement

¹ Référence 39;² Référence 40;³ la présence des branches PQR crée cette différence entre la table de Shimanouchi et notre mesure sous forme gazeuse⁴ C-hexa: cyclohexane

4.1.2 La bande infrarouge carbonyle de l'acétone

Les valeurs des positions de la bande carbonyle de l'acétone dans le chloroforme et le CS_2 (fig. 10) sont données à la table 6. Les positions obtenues de la bande carbonyle de l'acétone dans ces solvants se comparent avec les valeurs de la littérature (17, 18, 39, 40).

Les positions, les intensités, les largeurs à mi-hauteur et les rapport de forme de la bande carbonyle de l'acétone dans différents solvants dont les spectres sont donnés à la figure 10 et les donnés à la table 7. La valeur moyenne du rapport de forme est $0,747 \pm 0,008$ (20) et celle pour la largeur à mi-hauteur est de $12,3 \pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$. À la lumière de ces résultats, il devient évident que la modification du milieu ne change pas la largeur à mi-hauteur ni le rapport de forme d'un groupe fonctionnel.

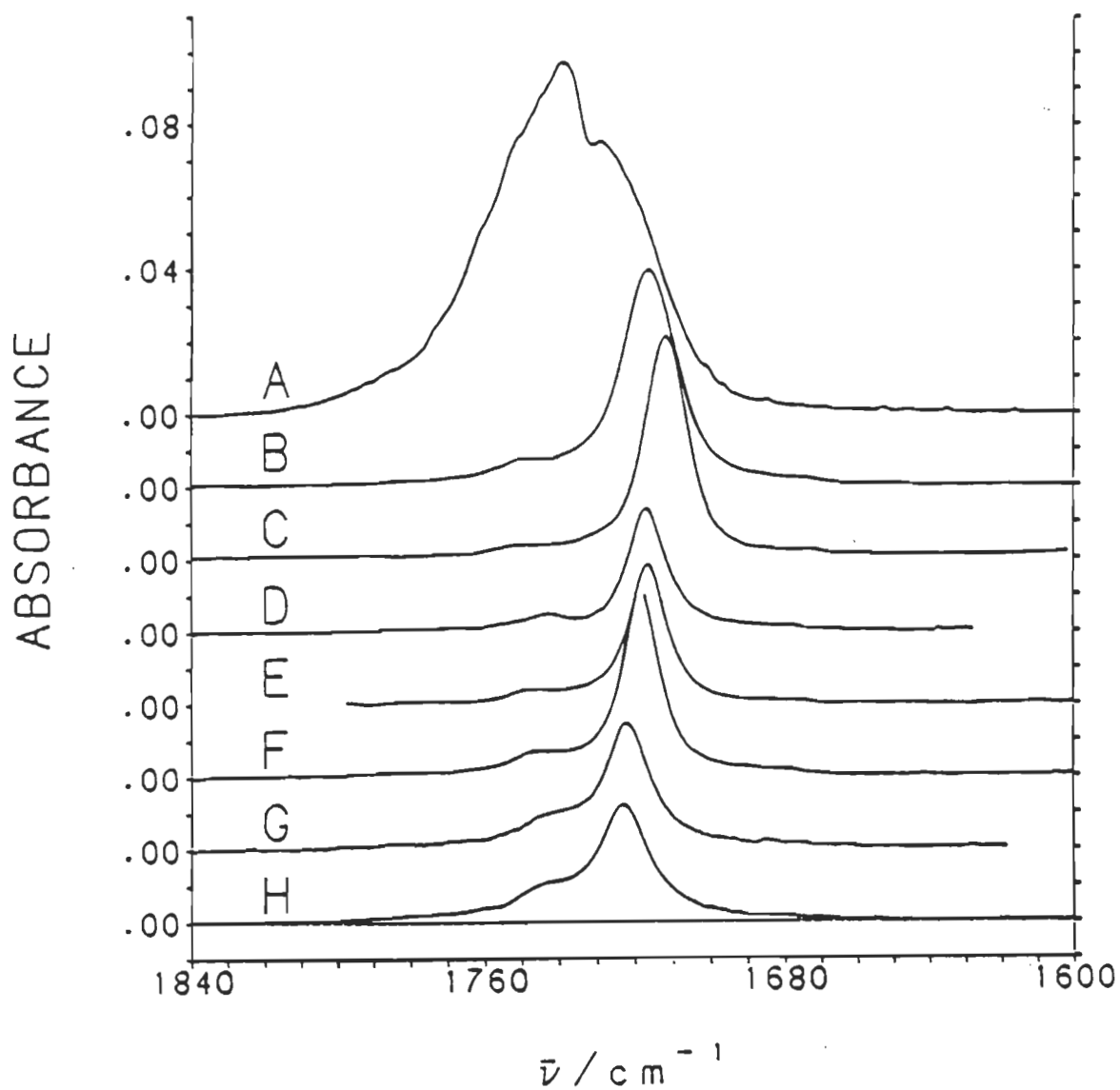


Figure 10:

Spectre de l'acétone

A: gaz;

B: liquide;

C: dans le chloroforme;

D: dans le disulfure de carbone;

E: dans le benzène;

F: dans le tétrachlorure de carbone

G: dans le cyclohexane;

H: dans le hexane.

Table 6: Position en cm^{-1} de la bande carbonyle de l'acétone dans CS_2 et le chloroforme

Solvant	Garcia ¹⁷	Redondo ¹⁸	Monteiro ⁴¹	Ce travail
CS_2	1716	1716	1717	1716,6
Chloroforme	1710	1712	1711	1711,1

Table 7: Positions, intensités et largeurs à mi-hauteur et rapport de forme de la bande carbonyle de l'acétone dans différents solvants

Solvants	FWHH*	R**	Position	Intensité
	cm^{-1}		cm^{-1}	Absorbance
Hexane	13,5	0,75	1723,0	0,288
Cyclohexane	12,5	0,75	1721,9	0,330
CCl_4	11,4	0,75	1718,1	0,507
Benzène	11,3	0,75	1716,3	0,388
CS_2	11,8	0,75	1716,6	0,329
Chloroforme	12,5	0,73	1711,1	0,592
Liquide Pur	12,8	0,75	1715,1	0,587
Moyenne	12,3	0,747		
Écart type	0,8	0,008		

* FWHH, Largeur à mi-hauteur

** Selon l'équation 2.8 $R = \frac{X_3}{X_3 + X_4}$

4.1.2.1 Effet de solvant sur la bande carbonyle de l'acétone

La table 8 présente les valeurs calculées de ν_{∞} de l'acétone dans différents solvants à partir de la relation de Bekárek et de Juřina (19). Les valeurs obtenues avec tous les solvants à l'exception du chloroforme correspondent aux valeurs expérimentales. La déviation observée pour l'acétone dans le chloroforme est sans doute due à la tendance acide du proton puisqu'effectivement il n'y a que ce solvant parmi ceux qui ont été utilisés qui possède un proton légèrement acide.

4.2 Spectres de l'acétone dans le CS_2 à différentes concentrations entre 4200 et 300 cm^{-1}

Les spectres de l'acétone dans le CS_2 à différentes concentrations sont montrés sur la figure 11 entre 4200 et 300 cm^{-1} . Ces spectres seront utilisés pour trouver les bandes de combinaisons de faibles intensités. Le table 9 donne l'attribution des bandes infrarouges de l'acétone dans le CS_2 .

Table 8: Comparaison des fréquences calculées avec les fréquences expérimentales de la bande carbonyle de l'acétone dans différents solvants

Solvant utilisé	Constante diélect. ¹	Indice de réfrac. ²	Position calculée ³ (cm ⁻¹)	Position observée ⁴ (cm ⁻¹)	Écart (cm ⁻¹)
Hexane	1,890	1,372	1723,5	1723,0	0,5
Cyclo- hexane	2,015	1,424	1722,2	1721,9	0,3
CCl ₄	2,228	1,459	1720,7	1718,1	2,6
Benzène	2,274	1,498	1718,0	1716,3	1,7
CS ₂	2,641	1,628	1716,6	1716,6	0,0
CHCl ₃	4,806	1,444	1715,2	1711,1	4,1
Acétone	20,7	1,357	1713,5	1715,1	-1,6
Moyenne					1,1

Note: ¹: Référence (27);

²: Référence (28);

³: Équation de Bekárek [2.9], référence (19);

⁴: Table 7;

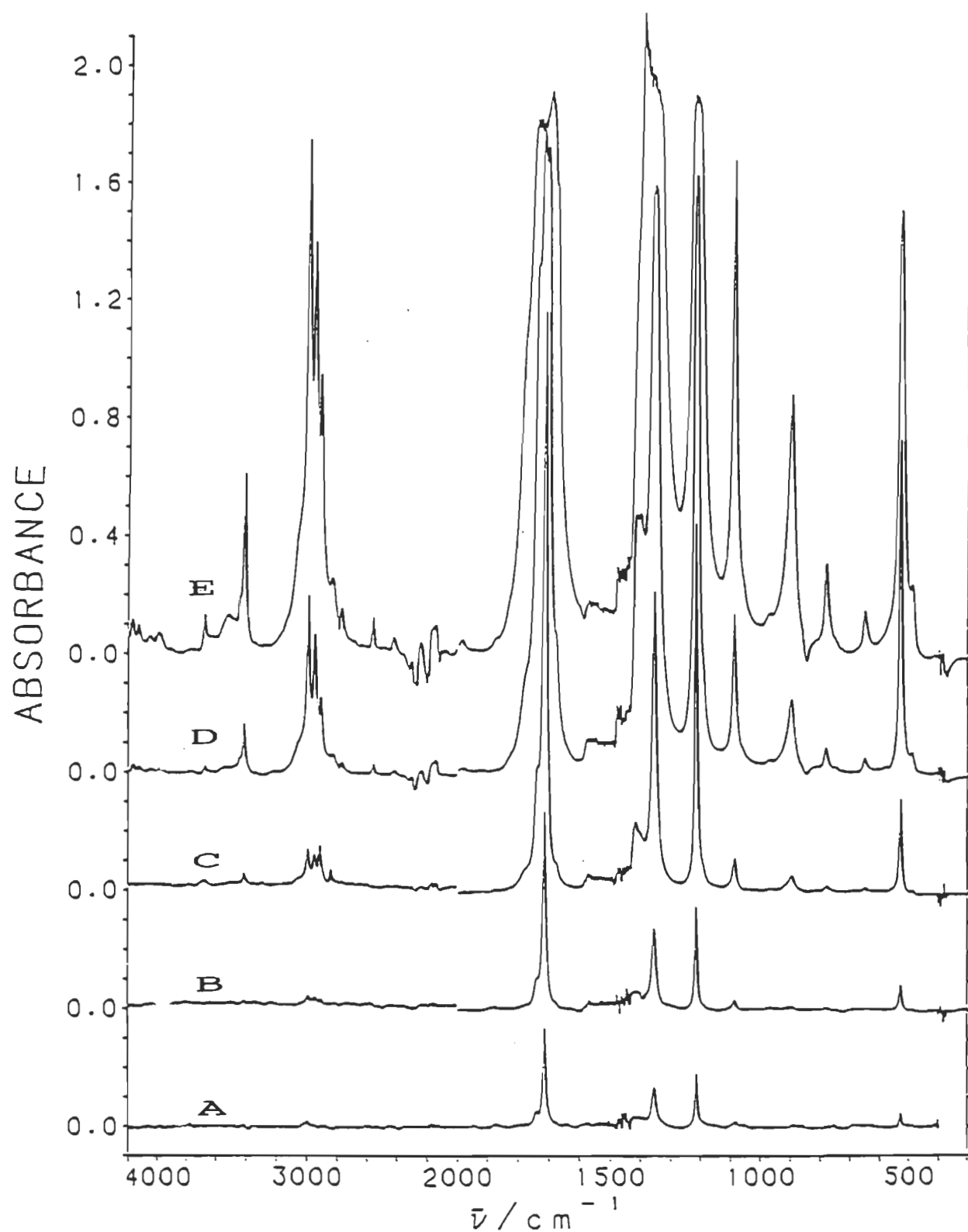


Figure 11: Spectres de l'acétone dans le CS_2 à différentes concentrations.

A: 0.010437 M; B: 0.017700 M; C: 0.071109 M;
D: 0.29806 M; E: 1.2331 M.

Table 9: Position en cm^{-1} de l'acétone dans CS_2 à différentes concentrations

Attribution	0,01044 M	0,0177 M	0,0711 M	0,298 M	1,233 M
ν_{23}				488	488
ν_{19}	527	527	527	527	528
				580	
			654	652	652
				-755	-755
ν_7			780	780	781
				-819	-819
ν_{18}			896,0	896	896,0
$\nu_8 + \nu_{23} + \nu_{24}$				-977	-977
ν_{22}	1085,0	1086,0	1086,0	1086,0	1087,0
			-1190	-1190	-1190
ν_{17}	1215	1215	1215	1215	
ν_5, ν_{16}	1355,7	1355,7	1355,7		
			-1400	-1400	
ν_{15}		1417	1417	1411	
					-1605
	-1675	-1675	-1675	-1678	-1678
ν_3	1717	1717	1717		
$\nu_{19} + \nu_{17}$	1743,0	1742,0	1742,0	1742	
$\nu_3 + \nu_{xt}$		-1781	-1781	-1782	-1780
$\nu_4 + \nu_8$			-1837	-1837	-1837
$\nu_{19} + \nu_5$	1880	1880	1880	1880	1880
$\nu_3 + \nu_8$				1989	1989
					2251
					2357
			2426	2426	2428
$\nu_{17} + \nu_5$				2559	2560
					2637
					2683
					2710
$\nu_{15} + \nu_{16}$			2770	2770	2770
$2 \nu_{15}$			2841	2832,0	2825,0
ν_2, ν_{14}			2915,3	2911	2911
		2949	2949	2949	2950
ν_1, ν_{13}	2997,0	2995,0	2995	2994	2994
			3055	3060	3060
$2 \nu_3$		3413	3413	3413	3413
				3442,0	3442
				3489	3489
$\nu_1 + \nu_{19}$				3536	3521
$\nu_2 + \nu_7$			3680	3678	3677
$\nu_1 + \nu_7$				3771	3771
$\nu_{20} + 978$					3911
					3980
$\nu_{22} + \nu_2$				3997	3996
$\nu_{22} + \nu_1$				4053	4054
$\nu_{17} + \nu_2$				4125	4125
$\nu_{17} + \nu_9$				4167	4167

Ces spectres de l'acétone dans le CS_2 à différentes concentrations seront utilisés pour faire un seul spectre afin d'obtenir un spectre dans la région des bandes carbonyles avec un rapport signal/bruit faible.

4.2.1 Spectre concaténé de l'acétone dans le disulfure de carbone

Sur la figure 12, il y a un spectre en α/ρ entre 2050 et 1600 cm^{-1} qui est l'assemblage de plusieurs spectres infrarouges de l'acétone dans le bisulfure de carbone à différentes concentrations. La meilleure zone de chaque spectre est prise puis on concatène les meilleures zones ensemble. Le spectre montre la présence de deux bandes larges de faible intensité situées à $\pm 62\text{ cm}^{-1}$ près de la bande principale située à 1717 cm^{-1} .

4.2.2 Bande de rotation-translation

Une revue de la littérature nous a indiqué qu'Ohkubo et Kimura (41) donne le spectre dans l'infrarouge lointain de l'acétone dissout dans le tétrachlorure de carbone, le benzène et dans le n-hexane. Ils ont observé une bande très large située entre 33 et 67 cm^{-1} selon les solvants utilisés. Comme ces auteurs

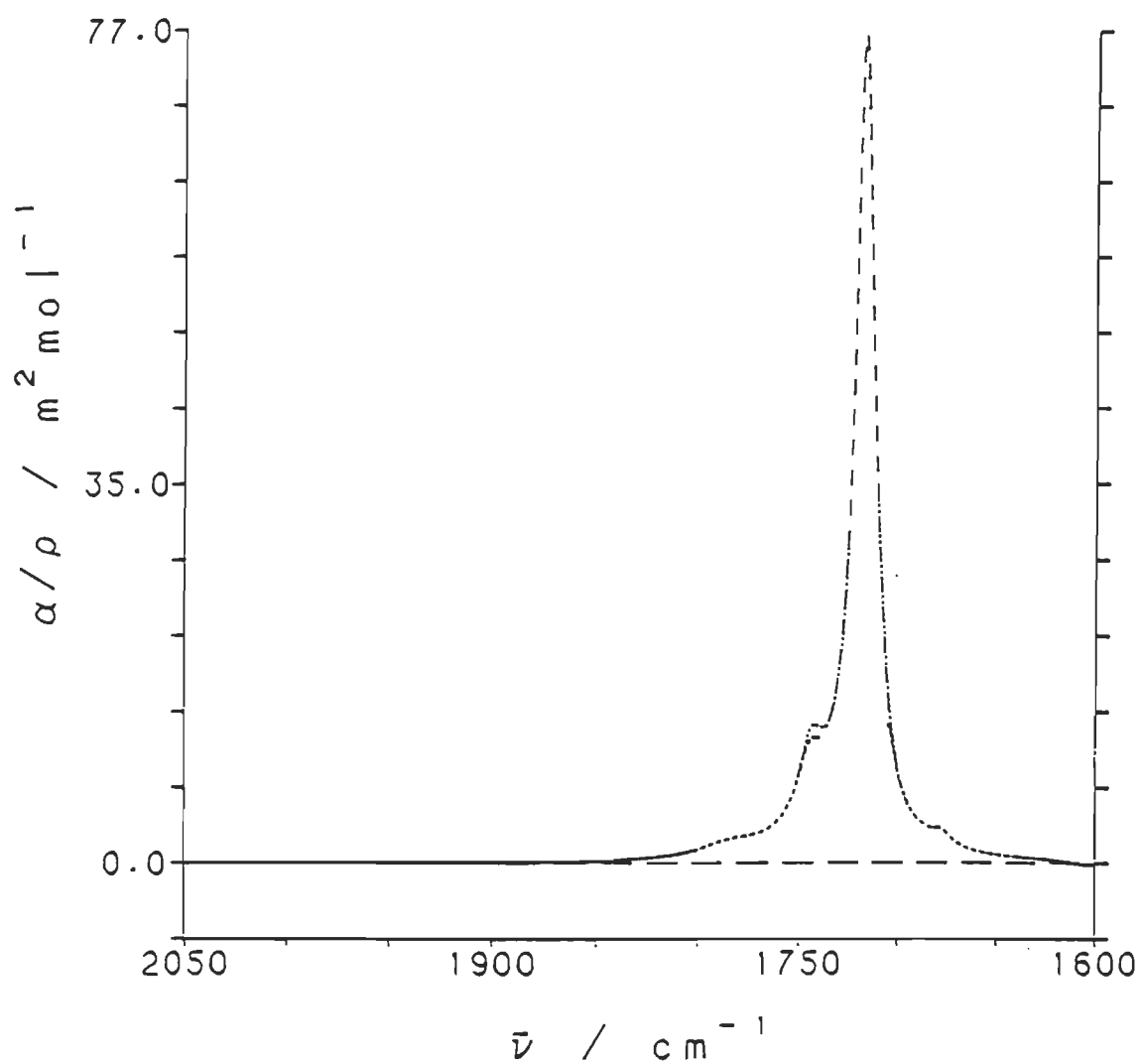


Figure 12: Spectre de l'acétone dans le CS_2 à différentes concentrations.

- $C = 0.017700 \text{ M}$
- $C = 0.071109 \text{ M}$
- . - . $C = 0.29806 \text{ M}$
- $C = 1.2331 \text{ M}$

n'ont pas utilisé le CS_2 , nous avons décidé d'obtenir le spectre dans l'infrarouge lointain de l'acétone dans ce solvant.

La figure 13 montre le spectre de l'acétone dans le bisulfure de carbone dans la région de l'infrarouge lointain. Le spectre au bas de la figure 13 a été pris entre 500 et 32 cm^{-1} . Pour compléter le spectre, nous avons utilisé les micro-ondes afin de trouver l'intensité de l'absorption près du zéro de l'échelle.

Le point trouvé par les micro-ondes est situé à $2,121 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ avec une intensité de 0,03070 d'absorption. À partir l'équation [2.40] l'intensité en unité d'absorbance est:

$$\text{Int} = \frac{2,303 \times 1,073 \text{ cm} \times 2 \times \pi \times 0,03070 \times 2,121 \times 10^9 \text{ s}^{-1}}{1,628 \times 2,9978 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}}$$

$$\text{Int} = 0,020715 \text{ Abs}$$

La fréquence, ν , (s^{-1}) est convertie en nombre d'onde (cm^{-1}) avec:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad [3.4]$$

où c est la vitesse de la lumière. À partir de [3.4], la position du point en micro-onde situé à $2,121 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ devient $0,0708 \text{ cm}^{-1}$.

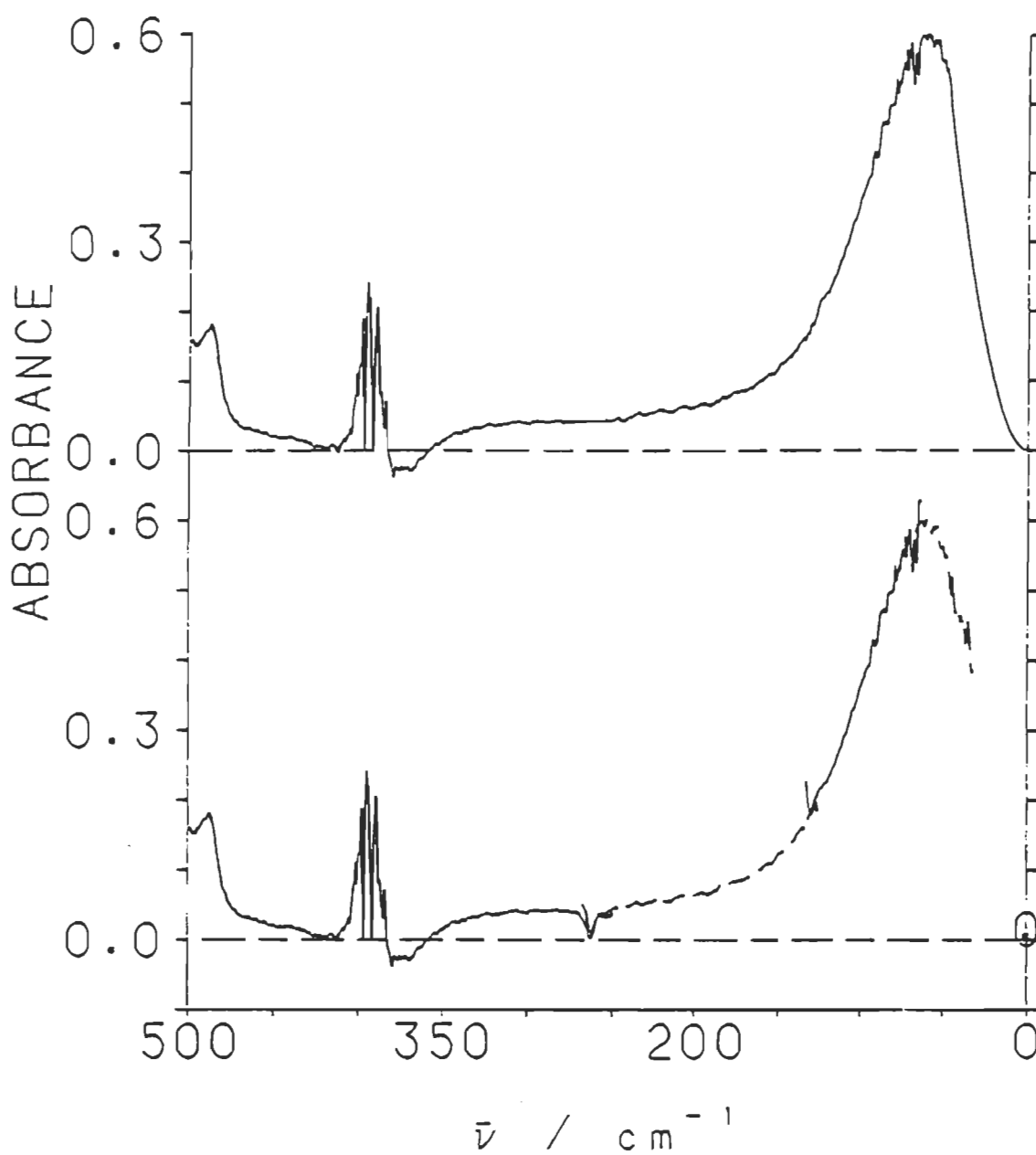


Figure 13: Acétone dans le CS_2 .

Ce point permet de compléter le spectre dans l'infrarouge lointain dans le CS_2 . La courbe complète est donnée en haut de la figure 13. L'absorption vers 400 cm^{-1} est due au solvant.

4.2.3 Soustraction de la bande de rotation-translation de la bande carbonyle de l'acétone dans le CS_2

La bande rotation-translation de l'acétone dans le CS_2 (Fig 13) a été transformée en α/ρ et déplacée dans la région de la bande carbonyle afin de la soustraire de cette dernière. La figure 14 montre les étapes de la soustraction. La courbe B est le spectre expérimental de la bande carbonyle donné sur la figure 12. La bande de rotation-translation est additionnée et soustraite de la bande carbonyle en prenant le sommet de la bande carbonyle comme la position 0. Ces deux courbes sont normalisées avec les intensités du spectre B pour donner le spectre C. Ce dernier est soustrait de B pour donner le spectre A.

La figure 14 montre bien que la bande de rotation-translation était bien présente dans la région carbonyle. Les essais antérieurs de simulation de la bande carbonyle n'étaient qu'approximatifs parce que les bandes de combinaisons vibration-rotation-translation étant larges, de faibles intensités et non-symétriques faussaient les essais de simulation du spectre dans la région des carbonyles. Les méthodes d'affinement spectral et de simulation seront faites

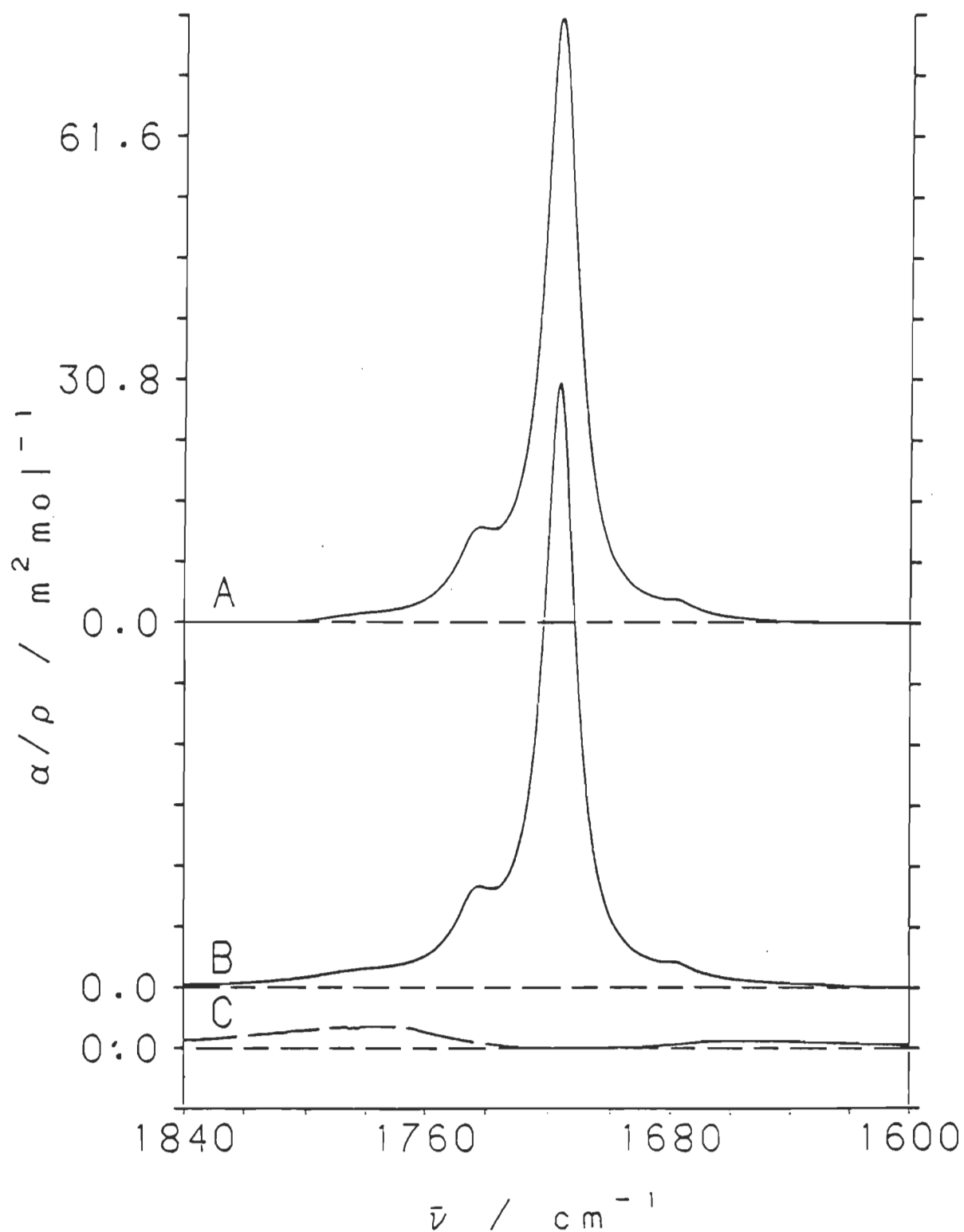


Figure 14: Acetone / CS_2

A: Spectre B soustrait du spectre C;

B: Spectre de l'acétone concaténée;

C: Bandes de rotation-translation.

sur le spectre de l'acétone soustrait des bandes de combinaison rotation-translation.

4.2.4 Affinement spectral de la bande carbonyle de l'acétone dans le disulfure de carbone

Pour déterminer le nombre de composantes et leur position dans un spectre, nous avons utilisé deux méthodes d'affinage: la dérivée seconde et la déconvolution par transformée de Fourier.

4.2.4.1 Dérivée seconde

La dérivée seconde du spectre de l'acétone dans le CS_2 est donnée sur la figure 15. Trois zones lissantes sont utilisées: 13 points (spectre B); 11 points (spectre C); et 9 points (spectre D). Avec la diminution du nombre de points dans la zone lissante l'affinement spectral augmente ainsi que le bruit. Avec le lissage à 11 points, treize bandes dont trois sont incertaines ont été détectées. La position des composantes qui est précisée par le lissage à 9 points est donné sur le table 10.

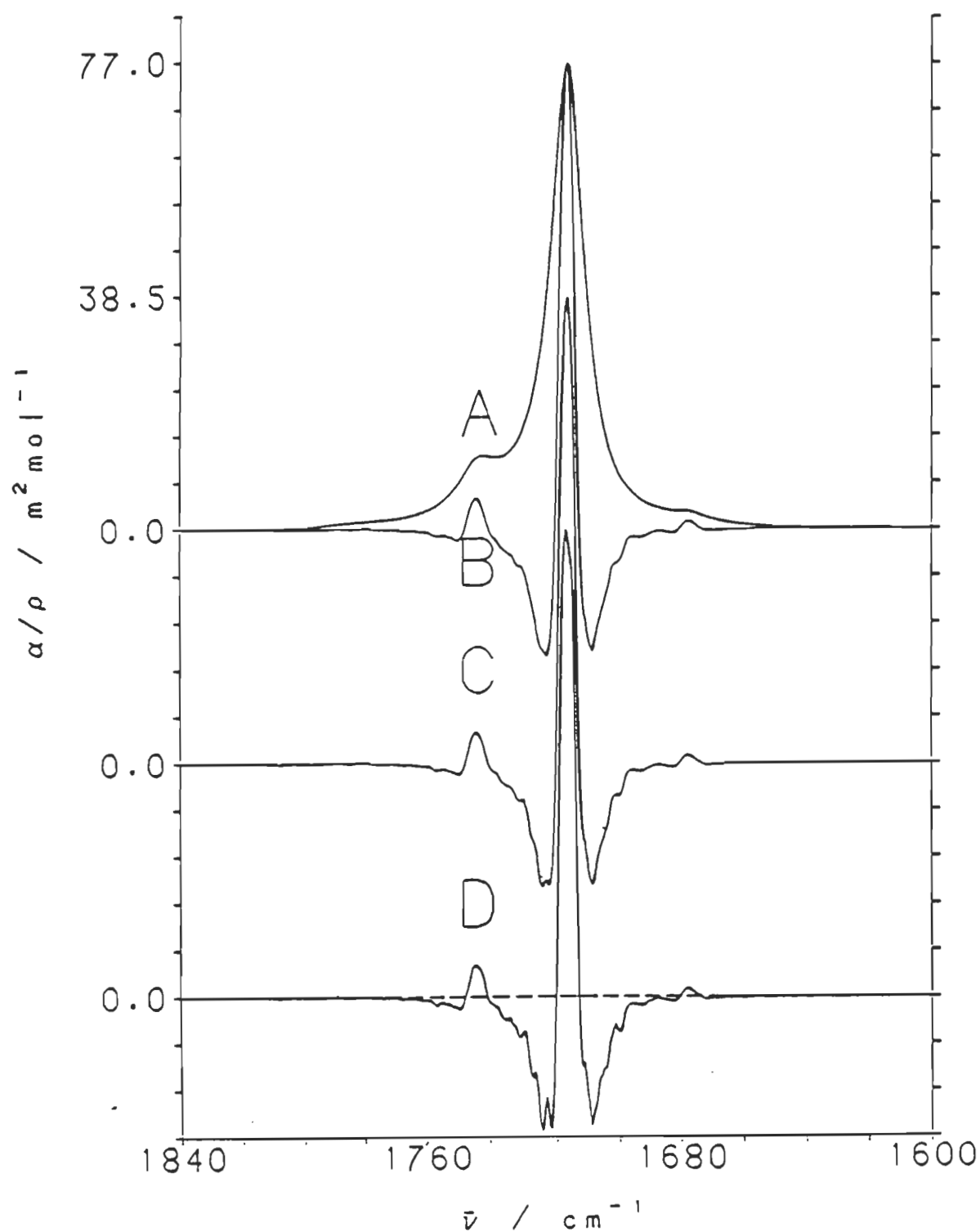


Figure 15: Spectre de la dérivée seconde négative de l'acétone dans le CS_2 .

A: Figure 14A;

B: Zone lissante de 13 points.

C: Zone lissante de 17 points.

D: Zone lissante de 9 points.

Table 10: Position en cm^{-1} des bandes entre 1840 et 1600 cm^{-1}
de l'acétone concaténée soustraite dans le CS_2

Bande	Dérivée seconde	Transformée de Fourier	Simulation	Moyenne
1	1765	1765	1772	1767 ± 3
2	1754	1754	1753	1754 ± 1
3	1743	1744	1743	1743 ± 1
4	1732	1732	1733	1732 ± 1
5	1725	1725	1724	1725 ± 1
6	1717	1717	1717	1717 ± 0
7	1711	1711	1711	1711 ± 0
8	1705	1705	1703	1704 ± 1
9	1694	1695	1696	1695 ± 1
10	1690	1690	1689	1690 ± 1
11	1984	1685	1683	1684 ± 1
12	1677	1678	1677	1677 ± 1
13	1672	1671	1668	1670 ± 2

4.2.4.2 Déconvolution par transformée de Fourier

La figure 16 montre le résultat de la déconvolution par transformée de Fourier du spectre de la bande carbonyle de l'acétone dans le CS_2 . La courbe 16A est le spectre original (figure 14A). Les courbes B, C et D sont des courbes avec différents degrés d'affinement obtenus avec une limite de la fonction d'apodisation (triangulaire carrée), L qui varie de 0,225 à 0,275 cm. La fonction de forme a un rapport de forme de 0,75 et une largeur à mi-hauteur de $12,5 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre 16B est sous-déconvolutoé. Le spectre 16D est légèrement sur-déconvolutoé puisqu'il y a quelques lobes négatifs. Le spectre 16C est acceptable, puisqu'il se situe entre les deux autres spectres affinés. La position des composantes semble bonne avec une indication réaliste de leur intensité. Les treize bandes obtenues dont deux sont faibles sont données dans la table 10.

En comparant les positions des bandes obtenues par la déconvolution par transformée de Fourier et par dérivée seconde (table 10), nous constatons que les positions sont aux mêmes endroits à l'erreur expérimentale près. Cette comparaison montre que les deux méthodes d'affinements donnent les mêmes résultats et que les treize bandes obtenues par ces deux méthodes sont réalistes.

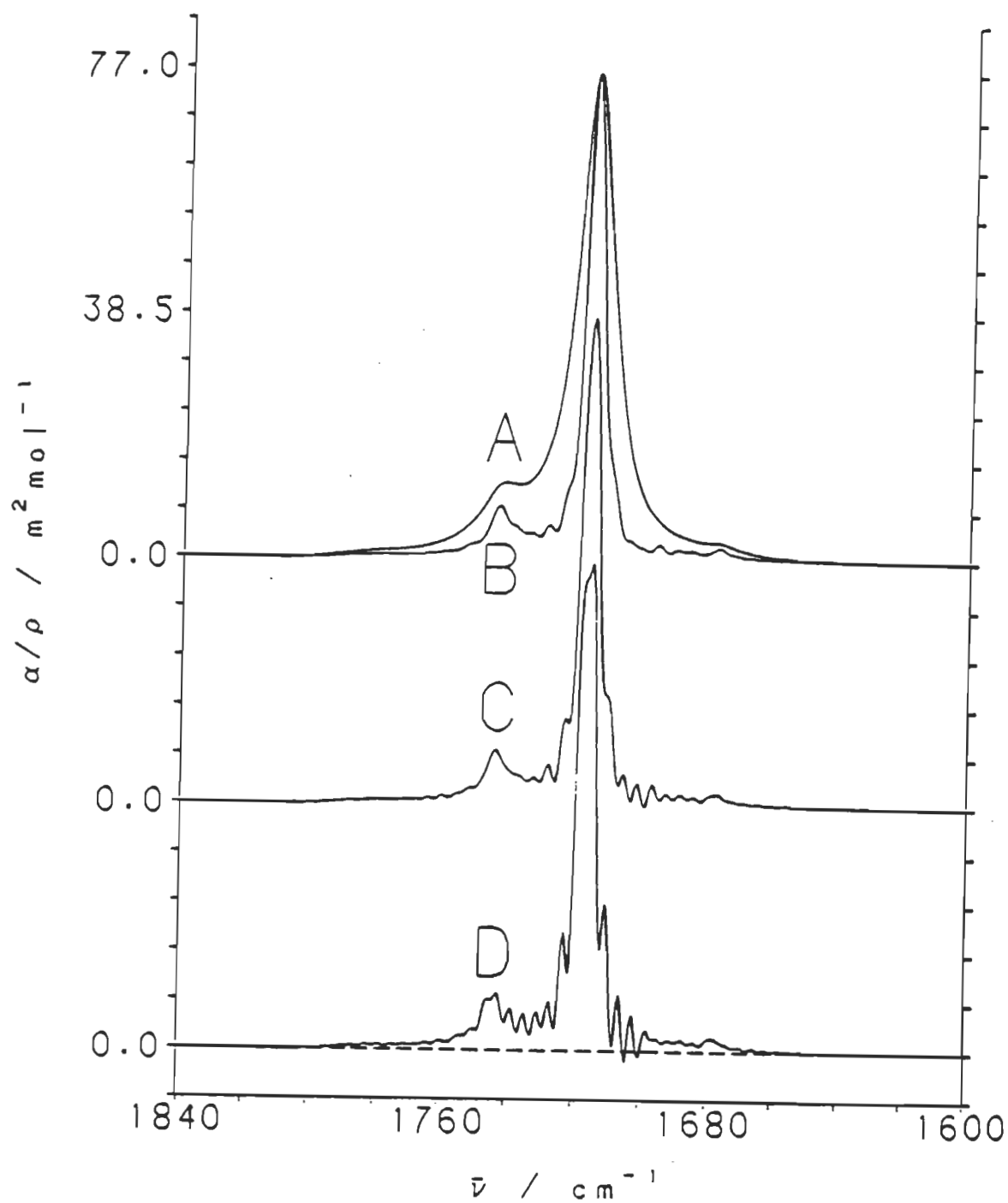


Figure 16: Spectre déconvolutede par transformée de Fourier de l'acétone dans le CS_2 .

Fonction de forme: R.F. = 0,75, $\Delta\nu_1 = 12.5 \text{ cm}^{-1}$;

A, spectre original de la figure 14A;

B, $L = 0,225$; C, $L = 0,250$; D, $L = 0,275 \text{ cm}$.

4.2.5 Simulation spectrale de la bande carbonyle de l'acétone dans le bisulfure de carbone

À partir des résultats d'affinement spectral obtenus par dérivée seconde et par transformée de Fourier nous trouvons qu'il y a au moins treize bandes dont deux sont incertaines dans le massif de la bande carbonyle de l'acétone dans le CS₂. Nous utiliserons ces valeurs pour faire les simulations spectrales. En utilisant les onze bandes certaines, plusieurs simulations ont été faites en variant les indices des bandes afin d'optimiser les résultats. Malgré les nombreux essais, il se produit un écart faible mais non négligeable vis-à-vis la bande principale.

Afin de remédier à la situation deux autres bandes ont été ajoutées à la simulation. Une première bande appelée bande de tête a été placée vers 1770 cm⁻¹ et une autre bande appelée bande de queue a été placée vers 1670 cm⁻¹. La simulation a été faite plusieurs fois afin d'optimiser les résultats. La meilleure simulation est donnée sur la figure 17. C'est une simulation à 13 bandes. Les indices des simulations sont donnés dans la table 1 de l'annexe 1. La position des treize bandes simulées sont données sur le table 10. En comparant les positions des bandes simulées avec les positions des bandes trouvées par dérivées secondes et celles obtenues par la transformée de Fourier; seules la bande de tête à 1772 cm⁻¹ et la bande de queue à 1668 cm⁻¹ ne concordent pas parfaitement.

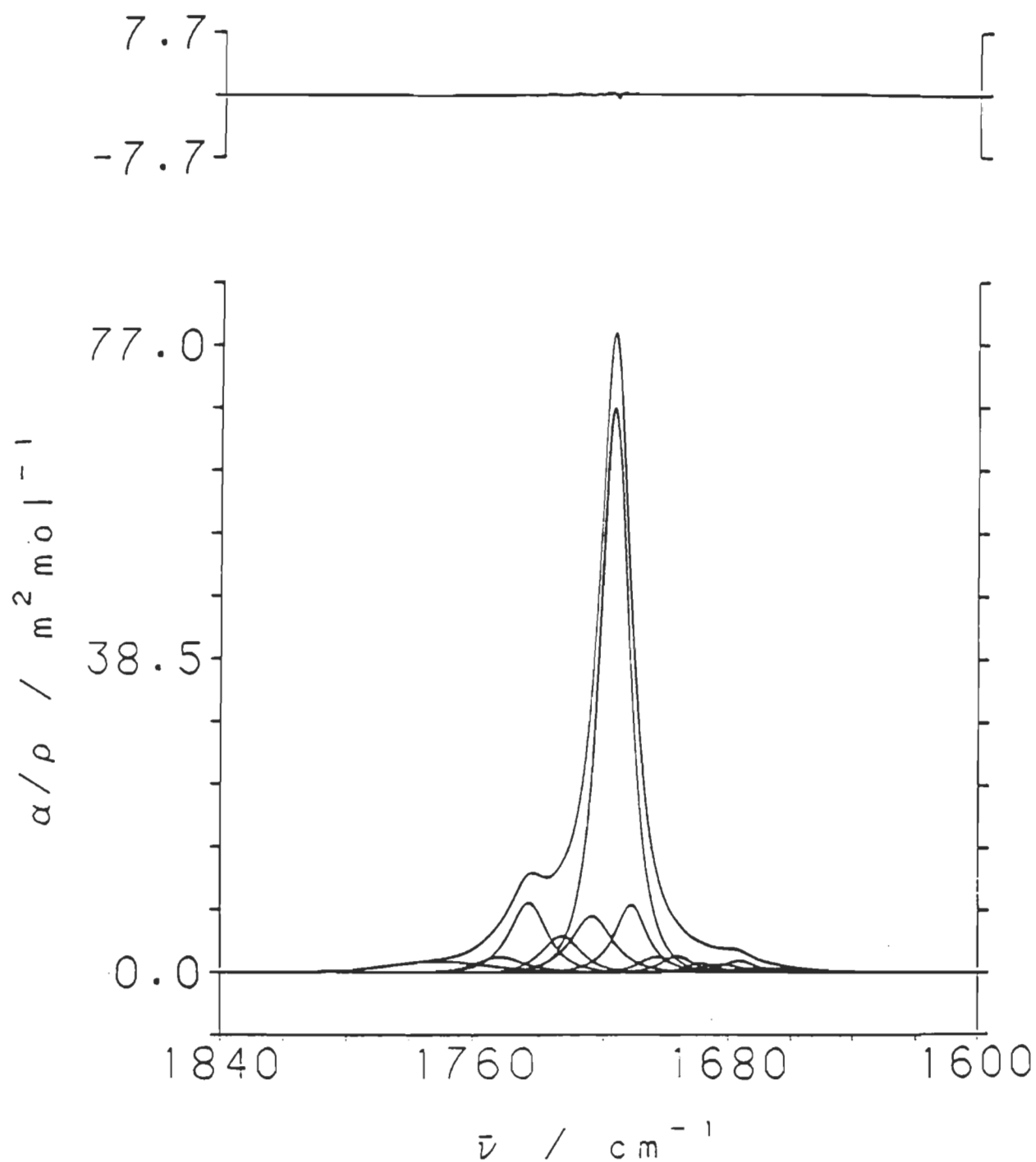


Figure 17: Spectre simulé de l'acétone dans le CS_2

La simulation à 13 bandes présentée sur la figure 17 est très bien réussie car le spectre de différence en haut de la figure est pratiquement nul. De plus la discrépance qui est une mesure de l'écart quadratique est de $8,748 \times 10^{-4}$ (table 1, annexe 1). Cette valeur qui est très basse est due au fait qu'aucun indices n'a de valeur négative et confirme l'excellence des résultats obtenus.

4.2.6 Attribution des bandes observées dans la région des carbonyles de l'acétone

Le tableau de Shimanouchi (table 2 de l'annexe 1), identifie les 24 modes de l'acétone. De ces 24 modes, 11 peuvent être utilisés pour faire des combinaisons dans la région des carbonyles (voir table 11). Ces combinaisons doivent être actives en infrarouge. Une combinaison est active en infrarouge lorsque le produit des caractères de la symétrie d'une vibration est de symétrie A1, B1 ou B2 (annexe 1, table 2). Une combinaison ayant une symétrie A2 est inactive en infrarouge (annexe 1, table 1).

La table 11 montre l'attribution des bandes de combinaisons de l'acétone dans le CS₂ qui ont été trouvées dans la région carbonyle. L'attribution des bandes de combinaisons a été faite à partir de la position des fondamentales en tenant compte de

Table 11: Attribution et symétrie des bandes simulées de l'acétone dans la région des carbonyles dans le CS₂ concaténé

Modes	Attribution cm ⁻¹	Calculé cm ⁻¹	Symétrie	Symétrie Résultante	Observée cm ⁻¹
2 ν_{11}	877 + 877	1754	$a_2 * a_2$	A ₁	1753
$\nu_{17} + \nu_{19}$	1214 + 527	1741	$b_1 * b_1$	A ₁	1743
ν_3 gaz		1731*	a_1	a_1	1733
					1724
ν_3 solution		1718**	a_1	a_1	1717
					1711
					1703
					1696
$\nu_2 - \nu_{17}$	2911 - 1215	1687	$a_1 * b_1$	B ₁	1689
$\nu_4 + \nu_5 - \nu_6$	1417 + 1356 - 1086	1683	$b_1 * b_1 * b_2$	B ₂	1683
$\nu_7 + \nu_{18}$	781 + 896	1677	$a_1 * b_1$	B ₁	1677
					1668

* ν_{∞} à l'état gazeux

** Calculée à la table 4

l'effet de solvant. La bande située à 1733 cm^{-1} est attribuée à l'acétone en phase gazeuse puisque cette position correspond à celle de l'état gazeux et il n'y a pas de bande de combinaison possible à cette position. Les autres composantes seront discutées ci-après.

4.2.6.1 Déplacement des bandes secondaires

Les bandes secondaires se déplacent moins que la bande carbonyle principale. Ces bandes sont des combinaisons des modes fondamentaux qui originent principalement de la région de 1000 cm^{-1} . Dans cette région les bandes se déplacent moins dans les différents solvants utilisés que la bande carbonyle. Cependant certaines bandes de combinaisons peuvent être influencées par la résonance de Fermi.

4.2.6.2 Résonance de Fermi

Il y a possibilité de résonance de Fermi de la bande carbonyle de l'acétone (ν_3) avec la bande de combinaison $\nu_{17} + \nu_{18}$ (17 et 18). La résonance de Fermi a lieu sous deux conditions. Il faut que la bande de combinaison ait la même symétrie et que la fréquence de la transition soit à peu près la même que celle

de la bande principale. En infrarouge la résonance de Fermi est observable par l'augmentation de l'intensité d'une bande secondaire au profit de la bande principale.

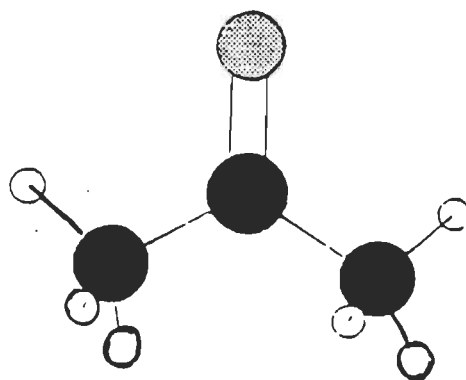
Sur la figure 10, nous remarquons une augmentation significative de la bande secondaire par rapport à la bande principale des carbonyles de l'acétone lorsque la bande secondaire se déplace vers la bande principale. Cette bande secondaire est située vers 1743 cm^{-1} . Ce changement important indique que la résonance de Fermi peut être un facteur à considérer dans l'interprétation de ces résultats. Le rapport des surfaces standards des deux bandes est pour le CS_2 de 0,0045 et pour le CHCl_3 de 0,0026 (42).

Garcia (17) indique qu'il y a résonance de Fermi entre la bande de combinaison situé à 1743 cm^{-1} et la bande principale carbonyle. La difficulté de cette interprétation vient de l'attribution des bandes que Garcia fait. En effet, il affirme que la bande secondaire dans le CS_2 est située à 1743 cm^{-1} et que dans le chloroforme, elle est située à 1752 cm^{-1} . À partir de la table 5, nous pouvons confirmer que cette attribution est bonne sauf que l'intensité de ses résultats est différente de nos résultats. Cette variation d'intensité entre les résultats obtenus et ceux de Garcia s'explique par le fait que Garcia (18) n'utilise que deux bandes dans la région du carbonyle, alors qu'il y en a treize.

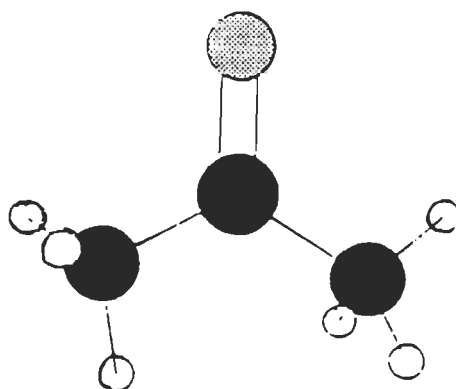
La référence 14 donne un exemple parfait de la résonance de Fermi avec le cyclopentanone. Cet exemple montre que la bande qui entre en résonance de Fermi est presque aussi intense que la bande principale. La résonance de Fermi que nous observons est moins forte que dans le cas du cyclopentanone mais toutes les conditions sont réunies pour qu'il y en ait: proximité d'une bande de combinaison avec une fondamentale; symétrie adéquate; intensité qui varie avec le déplacement des bandes. Dans notre expérience la séparation entre les bandes est trop grande pour que nous puissions observer deux bandes d'égale intensité bien que nous observons une bande à 1743 cm^{-1} dont l'intensité varie avec le solvant utilisé.

4.2.6.3 Conformères de l'acétone

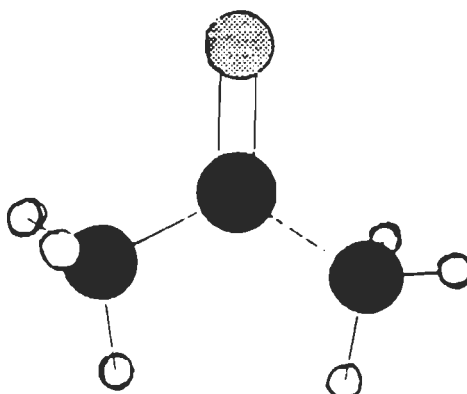
Les bandes situées à 1724 , 1717 et 1711 cm^{-1} ne peuvent pas être des bandes de combinaison puisqu'il n'a pas de combinaison possible pour les expliquer. De plus, les intensités sont grandes: les bandes 1724 , 1717 et 1711 cm^{-1} ont une absorbance de $0,090$, $0,899$ et $0,108$ respectivement (voir annexe 1 table 1). Pour expliquer de telles intensités à ces positions, il ne peut s'agir que de conformères. En mesurant les surfaces intégrées nous obtenons les valeurs de $1,57$, $11,58$ et $1,54$ absorbance cm^{-1} . De ces valeurs nous obtenons respectivement 11% , 79% et 10% . La figure 18 montre les trois conformères de l'acétone. La forme



(a)

1711 cm^{-1} 

(b)

1717 cm^{-1} 

(c)

1724 cm^{-1}

Figure 18: Conformères de l'acétone

éclipsée (a) avec les deux hydrogènes dans même direction que l'oxygène de cette molécule est située à 1711 cm^{-1} . Effectivement, cette orientation a deux hydrogènes qui peuvent faire une liaison hydrogène ce qui a pour effet de déplacer cette dernière vers la plus basse fréquence. La forme éclipsée (c) avec les deux hydrogènes en direction opposée à l'oxygène de cette même molécule est située à 1724 cm^{-1} . Ceci est dû au fait que c'est la seule molécule qui ne peut pas faire de liaison hydrogène avec l'oxygène de cette molécule d'acétone. La dernière forme (b) a la forme gauche dont un atome d'hydrogène est dans la même direction que l'oxygène de cette molécule. Il y a deux possibilités: soit que l'hydrogène d'un carbone à une extrémité est situé dans la direction de l'oxygène ou l'hydrogène du carbone situé à l'autre extrémité de cette même molécule. Ceci a pour effet de stabiliser la molécule. Pour ces deux dernières raisons, la bande située à 1717 cm^{-1} qui est la plus abondante (79%) est attribuée à ce conformère.

4.2.6.4 Solvatation et effet isotopique

Les bandes situées à 1703 et 1696 ne peuvent être attribuées à des bandes de combinaison ni aux conformères de l'acétone. Une explication possible est la présence d'eau dans le solvant. Selon les caractéristiques du fabricant, le solvant utilisé contient 0,1% d'eau. Comme la concentration de l'acétone est

de 0,06%, il y a autant d'eau que de soluté. Des liaisons hydrogènes entre l'oxygène de l'acétone et les hydrogènes de l'eau sont possibles. Les trois types de liaison possible sont données sur la figure 19.

Le complexe acétone-eau de type 1 est constitué d'une molécule d'eau et d'une molécule d'acétone lié par une liaison hydrogène (fig. 19, en haut). Ce type devrait être plus nombreux que les deux autres parce qu'il y a deux possibilités. De plus, une seule molécule d'eau est nécessaire pour former ce type de liaison. Donc, l'intensité de ce type doit être plus grande que les deux autres. De plus, le déplacement de la bande carbonyle due à la liaison hydrogène doit être moindre pour ce complexe que les deux autres parce que ces dernières font deux ou trois liaisons hydrogènes. Pour ces raisons, la bande située à 1703 cm^{-1} est attribuée à ce complexe.

Le complexe de type 2 est représenté sur la figure 19 en bas à gauche. Dans ce complexe, deux molécules d'eau créées deux liaisons hydrogènes avec l'oxygène de l'acétone. Ces deux liaisons hydrogène ont un effet bathochromique plus grand que dans le cas du complexe du type 1. Comme la probabilité de la liaison est moindre dans le type 2 que le type 1, l'intensité devrait être moindre. Pour ce raisons, la bande située à 1696 cm^{-1} est attribuée à ce complexe.

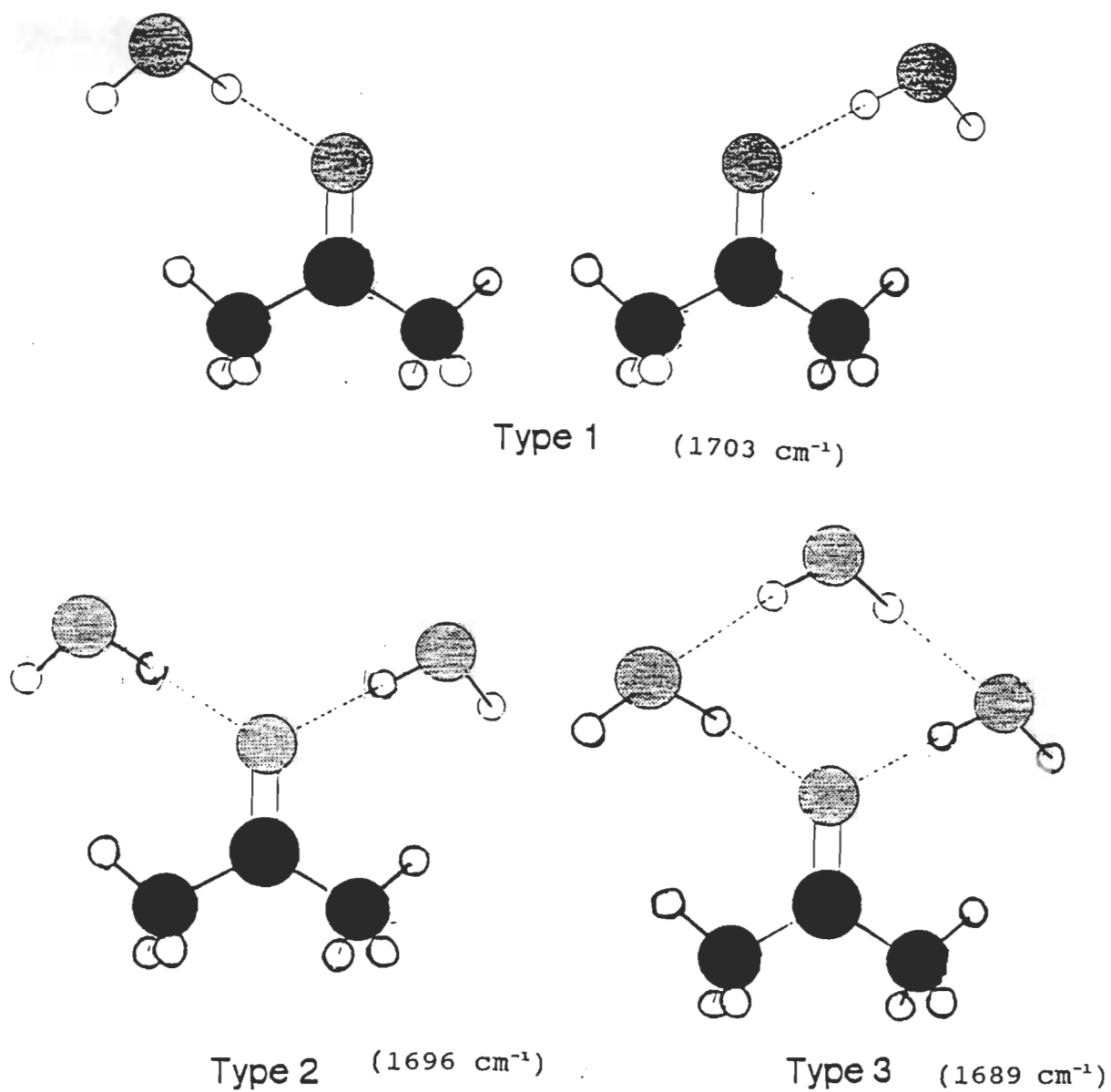


Figure 19: Les trois types de liaisons hydrogène entre l'acétone et l'eau

Pour le complexe de type 3, trois molécules d'eau sont nécessaires afin de créer un anneau constitué de ponts hydrogènes comme le montre la figure 19 en bas à droite. Ces ponts hydrogènes ont pour effet d'augmenter le déplacement de cette bande par rapport aux deux autres types d'organisations. De plus, l'intensité de cette composante sera moindre que les deux autres. Une partie de la bande située à 1689 cm^{-1} est attribuée à ce complexe. L'autre partie est attribuée à la bande de différence $\nu_2 - \nu_{17}$ (table 11).

Ces trois types de liaison hydrogène explique bien les bandes observées à la figure 17 et les données de la table 11. De plus, les combinaisons de bandes ne peuvent expliquer l'origine de toutes ces composantes dans cette région.

L'abondance naturelle du ^{13}C est 1,11% et celle du ^{18}O est de 0,204% (43). À partir de l'équation 2.35, le calcul du déplacement isotopique de la bande carbonyle (ν_3) avec le ^{13}C place cette bande à 1678 cm^{-1} tandis qu'avec le ^{18}O elle est située à 1675 cm^{-1} . Comme l'intensité intégrée de la bande carbonyle est 11,58 absorbance cm^{-1} (Table 1, annexe 1), l'intensité intégrée de ν_3 du ^{13}CO est de $11,58 \times 0,011$ égale 0,13 absorbance cm^{-1} et pour le ν_3 du C^{18}O est de $11,58 \times 0,204 = 0,024$ absorbance cm^{-1} . Le total des deux bandes est 0,15 absorbance cm^{-1} . L'intensité de la bande situé à 1677 cm^{-1} est 0,29 absorbance cm^{-1} (Table, annexe 1). Donc, la moitié de cette bande est attribuée aux deux isotopes et l'autre moitié à la bande de combinaison $\nu_7 + \nu_{18}$.

En tenant compte du déplacement des bandes avec le solvant, de l'effet de résonnance de Fermi, de la présence de conformères, des effets de solvation et de l'effet isotopique, la table 12 donne l'attribution des bandes observées dans la région des carbonyles de l'acétone dans le CS_2 .

4.2.6.5 Largeur à mi-hauteur et rapport de forme des bandes dans la région des carbonyles

Dans la région carbonyle de l'acétone dans le CS_2 , la largeur à mi-hauteur des bandes est en moyenne de 13,2 avec un écart type de 2,1 cm^{-1} et le rapport de forme est de $0,75 \pm 0,04$ (voir table 1 de l'annexe 1). Ces résultats confirment que les travaux antérieurs étaient bons puisque les auteurs utilisaient un rapport de forme de 0,75 et une largeur à mi-hauteur de 13 cm^{-1} (3-9, 14, 15, 20, 42, 44).

Une étude sur l'acétate de méthyle a montré que la largeur à mi-hauteur et le rapport de forme pour une bande carbonyle sont respectivement de 13 cm^{-1} et 0,75 (44). Ce travail confirme notre définition d'une bande carbonyle et indique que toute bande carbonyle peut avoir cette définition. Nous utiliserons cette définition pour l'étude en infrarouge des bandes carbonyles de la chlorophylle a en multicouche.

Table 12: Attribution des composantes du spectre de l'acétone dans le CS₂ dans la région des carbonyles

Garcia et al. ¹⁷	Ce Travail Affinée	Travail Simulée	Attribution
	1765.3	1779.0 } 1772.4 }	$v_3 + v_{rt}$
	1753.6	1752.5	$2v_{11}$
1742.8	1743.7	1743.3	$(v_{17} + v_{19})$ R. Fermi avec v_3
	1732.4	1733.1	v_3 gaz
	1725.1	1726.6	v_3 (confo.1)
1715.8	1716.5	1716.5	v_3 (confo.2)
	1710.8	1711.2	v_3 (confo.3)
	1704.8	1703.4	v_3 liaison-H avec l'eau (type 1)
	1694.8	1696.4	v_3 liaison-H avec l'eau (type 2)
	1689.7	1689.3	v_3 liaison-H avec l'eau + $(v_2 - v_{17})$ (type 3)
	1684.5	1682.6	$v_4 + v_5 - v_6$
	1677.6 } 1676.0 }	1677.0	$\left\{ \begin{array}{l} v_3 (^{13}\text{C}) \\ v_3 (^{18}\text{O}) \end{array} \right\}$
		1668.0 } 1655.0 }	$v_3 - v_{rt}$

4.3 Chlorophylle a en multicouches

L'analyse des bandes carbonyles de la chlorophylle a en multicouche sera faite à partir de la définition d'une bande carbonyle.

4.3.1 Spectre de la chlorophylle a en multicouche

La figure 20 montre les sept spectres infrarouges dans la région des carbonyles de la chlorophylle a en multicouche obtenus par la méthode Langmuir-Blodgett. Ces spectres ont été pris à différents intervalles de temps après la déposition. Ces intervalles de temps se situent entre 5 et 80 minutes. Un dernier spectre a été obtenu après avoir chauffé l'échantillon à 75°C sous vide de 1 mTorr pendant 1h.

4.3.2 Affinement spectral de la bande carbonyle de la chlorophylle a en multicouche

Les techniques d'affinement spectral ont été utilisées pour déterminer le nombre de composantes et leurs positions dans la région située entre 1800 et 1500 cm^{-1} .

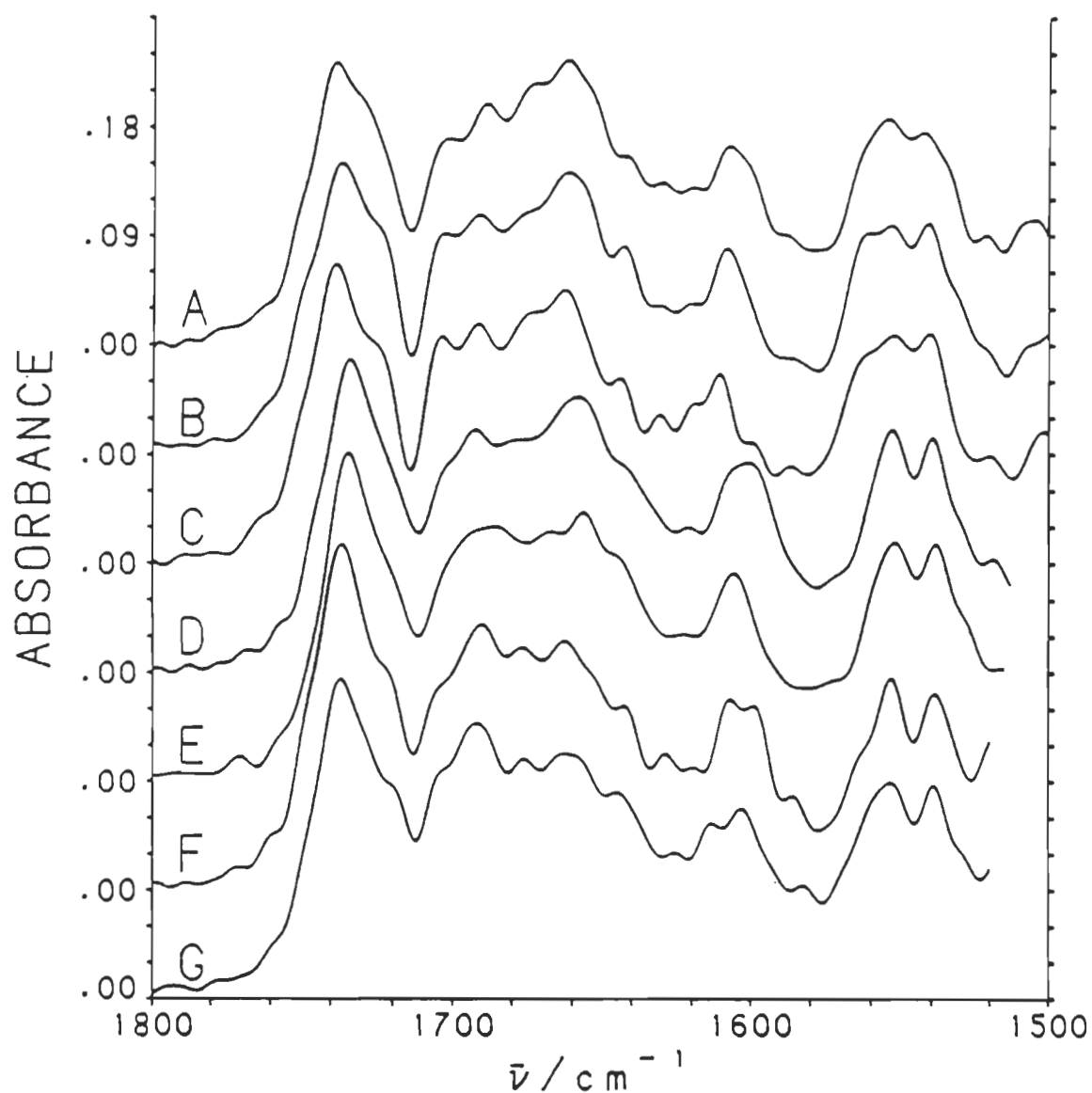


Figure 20: Spectres de la chlorophylle *a* en multicouche.

- A: 5 minutes après la déposition;
- B: 20 minutes après la déposition;
- C: 23 minutes après la déposition;
- D: 25 minutes après la déposition;
- E: 55 minutes après la déposition;
- F: 80 minutes après la déposition;
- G: Soumis au vide de 1 mTorr pendant 1h à 75°C.

4.3.2.1 Dérivée seconde

La dérivée seconde des spectres de la chlorophylle *a* en multicouche est donnée sur la figure 21. Les positions des composantes sont données à la table 13. Les composantes sont assez bien alignées verticalement puisque l'écart type est d'environ 1 cm^{-1} .

À cause du chevauchement des bandes et des lobes négatifs dus aux dérivées secondes, certaines bandes sont difficilement détectables avec la technique de dérivée seconde. C'est la raison qui nous motive à utiliser une autre méthode d'affinement afin de confirmer la présence des bandes.

4.3.2.2 Déconvolution par transformée de Fourier de la chlorophylle *a* en multicouche

La déconvolution par transformée de Fourier exige la connaissance de certains paramètres d'affinement. La fonction de forme utilisée a un rapport de forme de 0,75 avec une largeur de bande à mi-hauteur de $13,0 \text{ cm}^{-1}$. La fonction cible a un rapport de forme de 0,75 et une largeur de bande à mi-hauteur de $6,5 \text{ cm}^{-1}$.

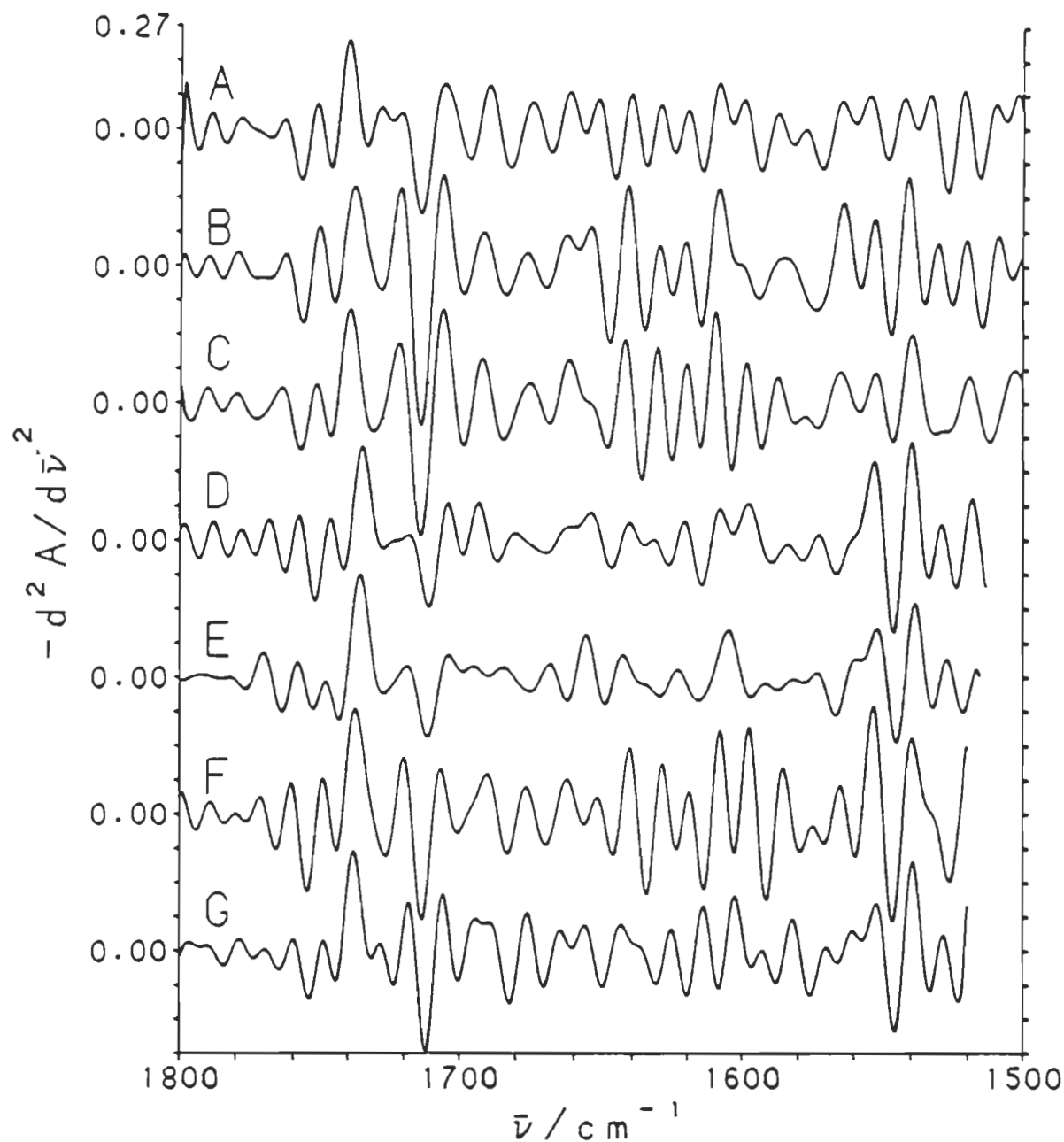


Figure 21: Spectres affinés par dérivées secondes négatives de la chlorophylle a en multicouche.

- A: 5 minutes après la déposition;
- B: 20 minutes après la déposition;
- C: 23 minutes après la déposition;
- D: 25 minutes après la déposition;
- E: 55 minutes après la déposition;
- F: 80 minutes après la déposition;
- G: Soumis au vide de 1 mTorr pendant 1h à 75°C.

Table 13: Positions en cm^{-1} des composantes de la multicouche de chlorophylle a obtenues par dérivée seconde

Compo- sante #	Temps après déposition							Moyenne
	5 min.	20 min.	23 min.	25 min.	55 min.	80 min.	140 min.	
1	1789	1790	1790	1789	1792	1789	1789	1790 \pm 1,0
2	1778	1780	1780	1778	1781	1780	1779	1779 \pm 1,0
3	1763	1763	1764	1763	1764	1761	1760	1763 \pm 1,4
4	1750	1750	1749	1746	1748	1749	1749	1749 \pm 1,3
5	1740	1738	1740	1736	1736	1738	1738	1738 \pm 1,5
6	1729	1729	1730	1729	1730		1729	1729 \pm 0,5
7	1721	1721	1721	1721		1720	1722	1721 \pm 0,6
8	1718	1717	1717	1718	1718		1718	1718 \pm 0,5
9	1706	1706	1706	1704	1704	1706	1705	1705 \pm 0,9
10	1690	1692	1692	1693	1690	1690	1694	1692 \pm 1,5
11	1682	1684	1684	1681	1685	1683	1686	1684 \pm 1,6
12	1675	1677	1676	1674	1676	1676	1676	1676 \pm 0,9
13	1662	1663	1662	1663	1662	1662	1665	1663 \pm 1,0
14	1652	1654	1653	1654	1656	1652	1656	1654 \pm 1,6
15	1640	1641	1642	1641	1644	1641	1644	1642 \pm 1,5
16	1636	1636	1637	1636	1635	1635	1636	1636 \pm 0,6
17	1630	1631	1631	1632	1629	1629	1630	1630 \pm 1,0
18	1620	1621	1621	1621	1623	1620	1620	1621 \pm 1,0
19	1615	1616	1616	1615	1614	1615	1615	1615 \pm 0,6
20	1609	1609	1610	1609	1606	1609	1609	1609 \pm 1,2
21	1599	1599	1598	1597	1597	1597	1597	1598 \pm 0,9
22	1587	1585	1587	1587	1587	1585	1587	1586 \pm 0,9
23	1577		1577	1577	1577	1575	1576	1577 \pm 0,8
24	1571	1570	1570	1569	1571		1571	1570 \pm 0,7
25	1564	1564	1565	1561	1563	1565	1561	1563 \pm 1,6
26	1555	1553	1552	1553	1552	1554	1553	1553 \pm 1,0
27	1542	1541	1540	1540	1539	1540	1540	1540 \pm 0,9
28	1533	1531	1531	1534	1533	1533	1529	1532 \pm 1,6
29	1521	1521	1520	1518	1519	1520	1520	1520 \pm 1,0
30	1509	1509	1510					1509 \pm 0,5

La figure 22 montre les spectres affinés par déconvolution de transformée de Fourier de la chlorophylle a en multicouche. La table 14 donne la position des composantes. Cette table montre que les composantes des différents spectres sont alignées puisque l'écart type varient d'environ 1 cm^{-1} . Lorsque les composantes ne sont pas bien alignées, cela est du à la présence d'un épaulement. Ces épaulements devront être pris en considération lorsque la technique de simulation sera utilisée.

En comparant les positions obtenues des composantes de la multicouche de chlorophylle a par dérivée seconde (table 13) avec celles obtenues par autodéconvolution par transformée de Fourier (table 14), nous constatons que les positions sont à peu près les mêmes. Une seule composante montre une déviation de 1 cm^{-1} . De plus la bande situé à 1769 cm^{-1} n'est pas détectée par la méthode de dérivée seconde. Cette bande est très faible par rapport aux autres bandes.

4.3.2.3 Conclusion des méthodes d'affinage

Les deux techniques d'affinement se complètent très bien. La dérivée seconde nous donne le nombre et la position des composantes sans toutefois nous donner de renseignements sur l'intensité des composantes. L'autodéconvolution par transformée de Fourier nous donne la position et une bonne indication de

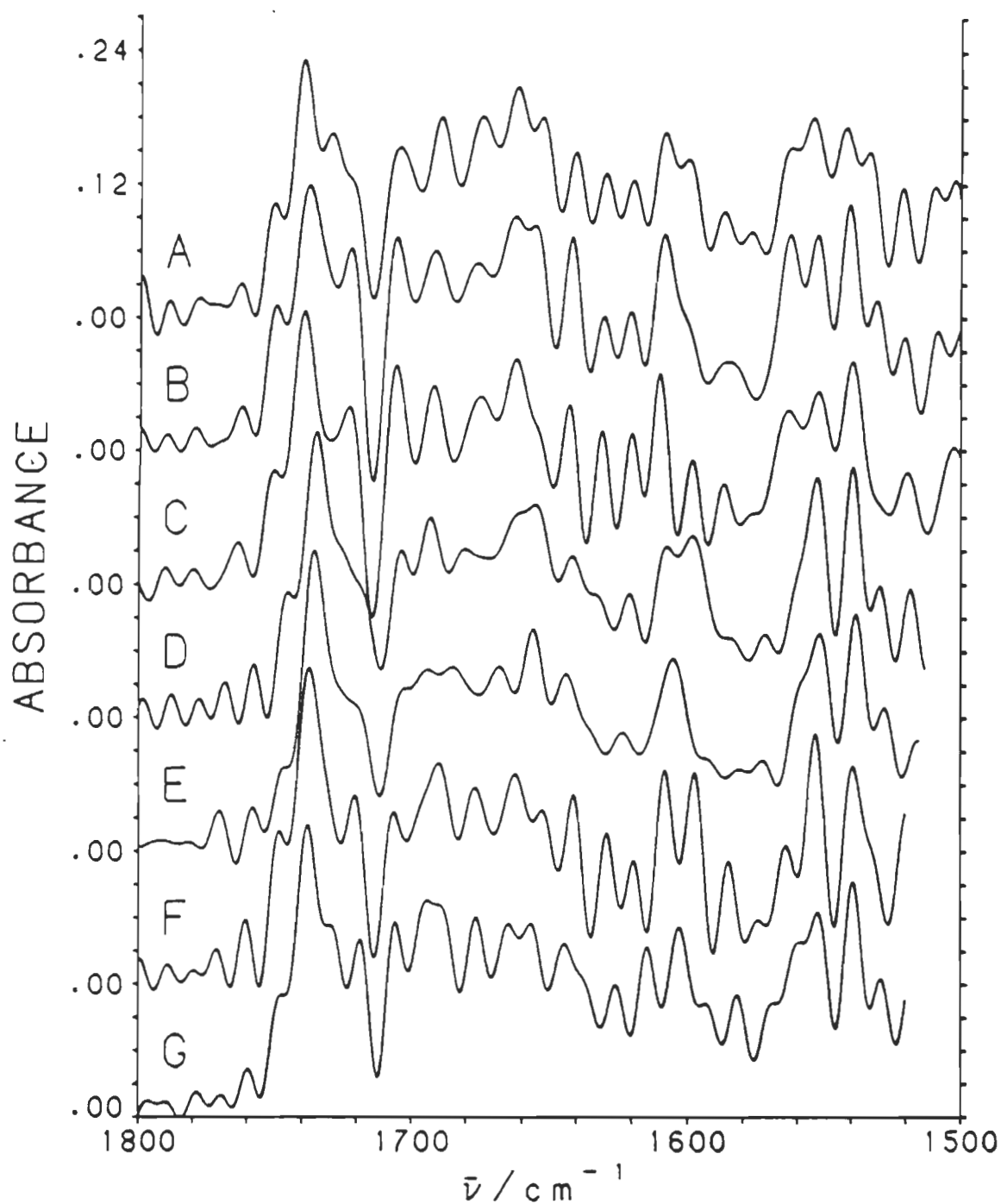


Figure 22: Spectres affinés par déconvolution par transformée de Fourier de la chlorophylle a en multicouche.

- A: 5 minutes après la déposition;
- B: 20 minutes après la déposition;
- C: 23 minutes après la déposition;
- D: 25 minutes après la déposition;
- E: 55 minutes après la déposition;
- F: 80 minutes après la déposition;
- G: Soumis au vide de 1 mTorr pendant 1h à 75°C.

Table 14: Position en cm^{-1} des composantes de la multicouche de chlorophylle *a* obtenues par déconvolution par transformée de Fourier

Compo- sante #	Temps après déposition							Moyenne ± écart type
	5 min	20 min	23 min	25 min	55 min	80 min	140 min	
0	1790	1790	1790	1789	1790	1789	1790	1790 ± 0,5
1	1779	1780	1780	1780	1782	1780	1779	1780 ± 1,1
2	1769	1769		1768	1770	1771	1769	1769 ± 0,9
3	1762	1762	1763	1758	1758	1761	1759	1760 ± 1,9
4	1750	1749	1750	1745	1748	1749	1748	1748 ± 1,6
5	1740	1739	1739	1736	1738	1738	1738	1738 ± 1,2
6	1729			1729			1729	1729 ± 0,0
7	1722	1722	1723			1721		1722 ± 0,7
8				1719	1719		1719	1719 ± 0,0
9	1705	1706	1706	1704	1704	1707	1706	1705 ± 1,0
10		1692	1692	1693	1694	1694	1694	1693 ± 0,9
11	1689			1684	1685	1690	1688	1687 ± 2,3
12	1674	1676	1675	1675		1676	1676	1675 ± 0,7
13	1662	1663	1662	1662	1668	1663	1665	1664 ± 2,1
14	1653	1655	1654	1655	1656		1656	1655 ± 1,1
15	1641	1642	1643	1642	1643	1641	1645	1642 ± 1,3
16							1637	1637 ± 0,0
17	1630	1631	1631	1633	1633	1629		1631 ± 1,5
18	1620	1621	1620	1620	1623	1620		1621 ± 1,1
19							1614	1614 ± 0,0
20	1609	1609	1610	1608	1605	1608		1608 ± 1,6
21	1600	1599	1599	1599		1598	1602	1600 ± 1,3
22	1587	1586	1587	1584	1590			1587 ± 1,9
23	1578		1577		1581		1581	1579 ± 1,8
24				1572	1573	1575	1571	1573 ± 1,5
25	1563	1563	1564	1561	1561	1564	1561	1562 ± 1,3
26	1555	1553	1553	1553	1553	1554	1553	1553 ± 0,7
27	1542	1541	1540	1540	1540	1540	1539	1540 ± 0,9
28	1534	1531		1530	1529	1532	1528	1531 ± 2,0
29	1521	1521	1519	1519	1516	1520	1520	1519 ± 1,6
30	1510	1509	1503					1507 ± 3,1

l'intensité des composantes, sauf qu'il faut connaître la fonction de forme. Par contre, il est difficile de déterminer la présence de certaines composantes en utilisant seulement cette technique.

Les deux techniques d'affinement permettent de déterminer le nombre de composantes et leur position. Ces valeurs spectrales confirment l'existence des composantes qui seront utilisées pour la simulation. Ces valeurs sont des paramètres essentiels pour la simulation.

4.3.3 Simulation des spectres de la chlorophylle a en multicouche

La figure 23 montre les spectres des composantes simulées de la chlorophylle a en multicouche obtenues à partir des spectres originaux de la figure 20. Le nombre de composantes et leurs positions ainsi que leurs intensités viennent des spectres affinés des figures 21 et 22. Les paramètres d'entrée et de sortie des bandes sont donnés dans les tables 1 à 7 de l'annexe 2.

Dans un premier temps nous allons vérifier la validité des spectres simulés avant de s'attaquer à la compréhension du système.

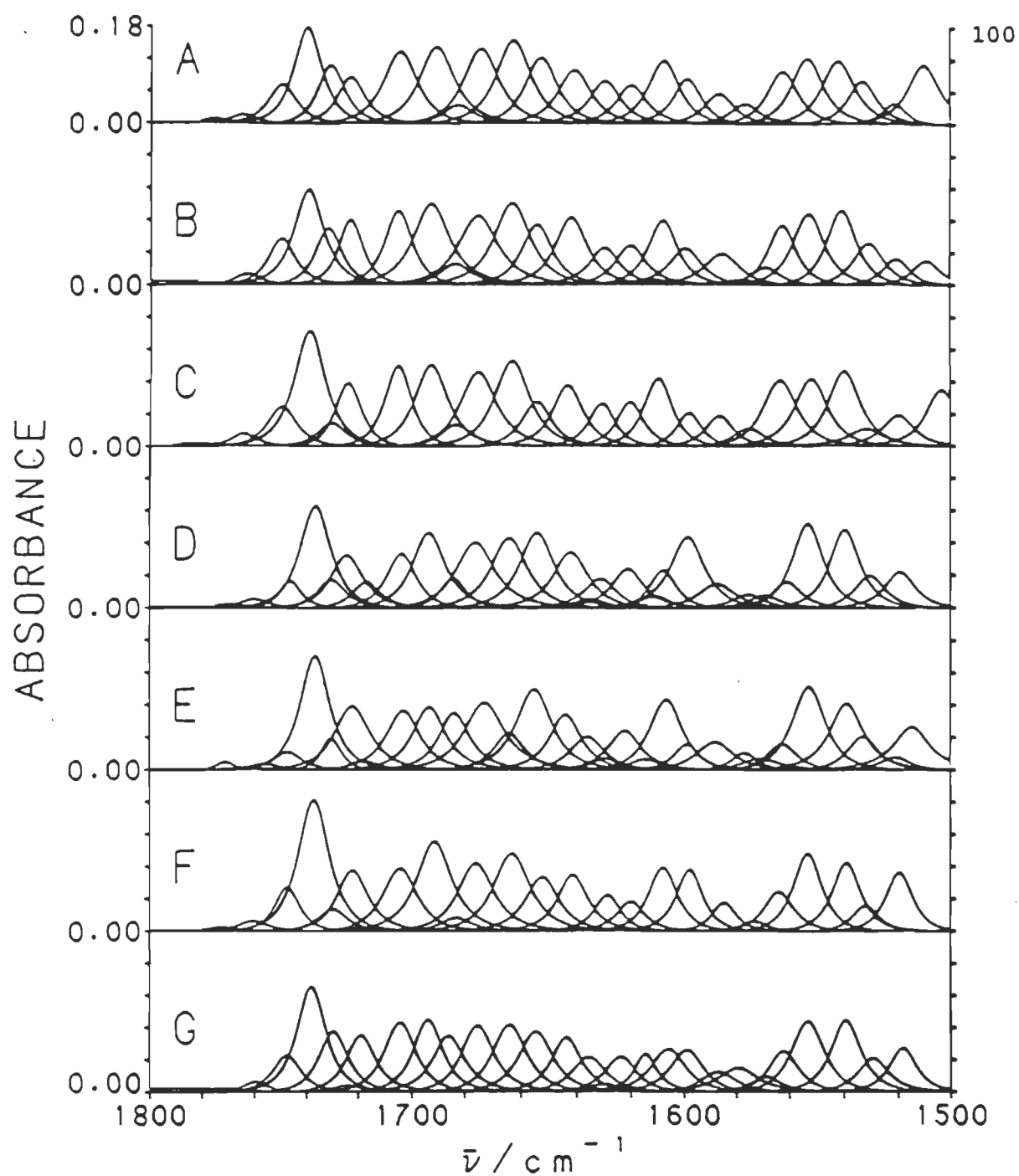


Figure 23: Composantes obtenues de la simulation des spectres de la chlorophylle a en multicouche.

- A: 5 minutes après la déposition;
- B: 20 minutes après la déposition;
- C: 23 minutes après la déposition;
- D: 25 minutes après la déposition;
- E: 55 minutes après la déposition;
- F: 80 minutes après la déposition;
- G: Soumis au vide de 1 mTorr pendant 1h à 75°C.

4.3.3.1 Validité des spectres simulés de la chlorophylle a en multicouche

La figure 24 montre les spectres de différence entre les spectres simulés et les spectres expérimentaux (Fig. 19). Les spectres simulés sont obtenus en faisant la somme des composantes de la figure 23. Les résidus de la figure 24 sont minimes.

Les tables 1 à 7 dans l'annexe 2 à la fin de ce travail donnent un discrédance de 0,025 à 0,057. Lorsque la discrédance est inférieure à 0,1, cela signifie que la simulation est valable.

Les rapports de forme se maintiennent aux environs de 0,75 (voir section 4.2.6.5). Les largeurs à mi-hauteur sont toutes autour de 13 cm^{-1} sauf les deux premières bandes qui sont des bandes de tête.

Tous ces résultats indiquent que la simulation de tous les spectres de la chlorophylle a en multicouche s'est bien déroulée et que les résultats de ces simulations sont bons.

Pour toutes ces raisons, les résultats obtenus par la méthode de simulation sont excellents.

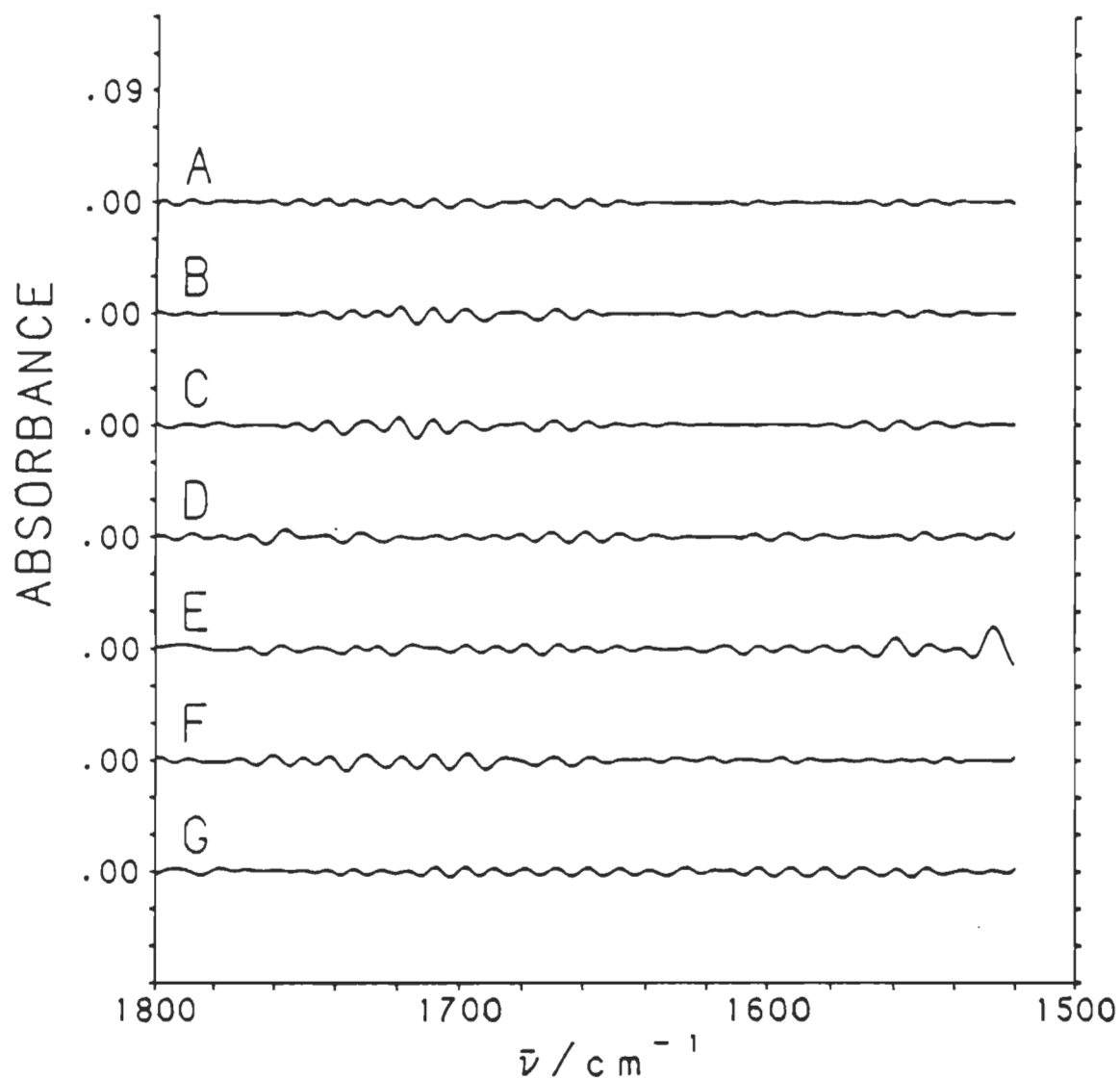


Figure 24: Différence entre la somme des composantes de la figure 4 et les spectres expérimentaux de la figure 1 pour la chlorophylle *a* en multicouche.

- A: 5 minutes après la déposition;
- B: 20 minutes après la déposition;
- C: 23 minutes après la déposition;
- D: 25 minutes après la déposition;
- E: 55 minutes après la déposition;
- F: 80 minutes après la déposition;
- G: Soumis au vide de 1 mTorr pendant 1h à 75°C.

4.3.3.2 Comparaison des différents spectres infrarouge

La figure 25 montre les opérations effectuées sur le spectre infrarouge de la chlorophylle a en solution dans le chloroforme à 1 mTorr pendant 1 heure à 75°C. Le premier, 25A, est le spectre infrarouge original. Le deuxième, 25B, est la dérivée seconde de ce spectre. Le troisième, 25C, est le spectre obtenu par l'autodéconvolution par transformée de Fourier. Le quatrième, 25D, est le spectre simulé. Le cinquième, 25E, représente le spectre de différences entre les spectres simulés et le spectre infrarouge. Les opérations ont été faites sur les sept spectres.

Les figures 25 B, C et D montrent que les composantes sont bien alignées. Dans la figure 25B, les dérivées secondes (figure 25B) il est possible de voir l'intensité des différentes composantes. Dans la figure 25C, l'autodéconvolution par transformée de Fourier (figure 25C) il est possible de voir les intensités mais il faut fournir une échelle. La figure 25E est le résultat obtenu en soustrayant le spectre simulé de la figure 25D.

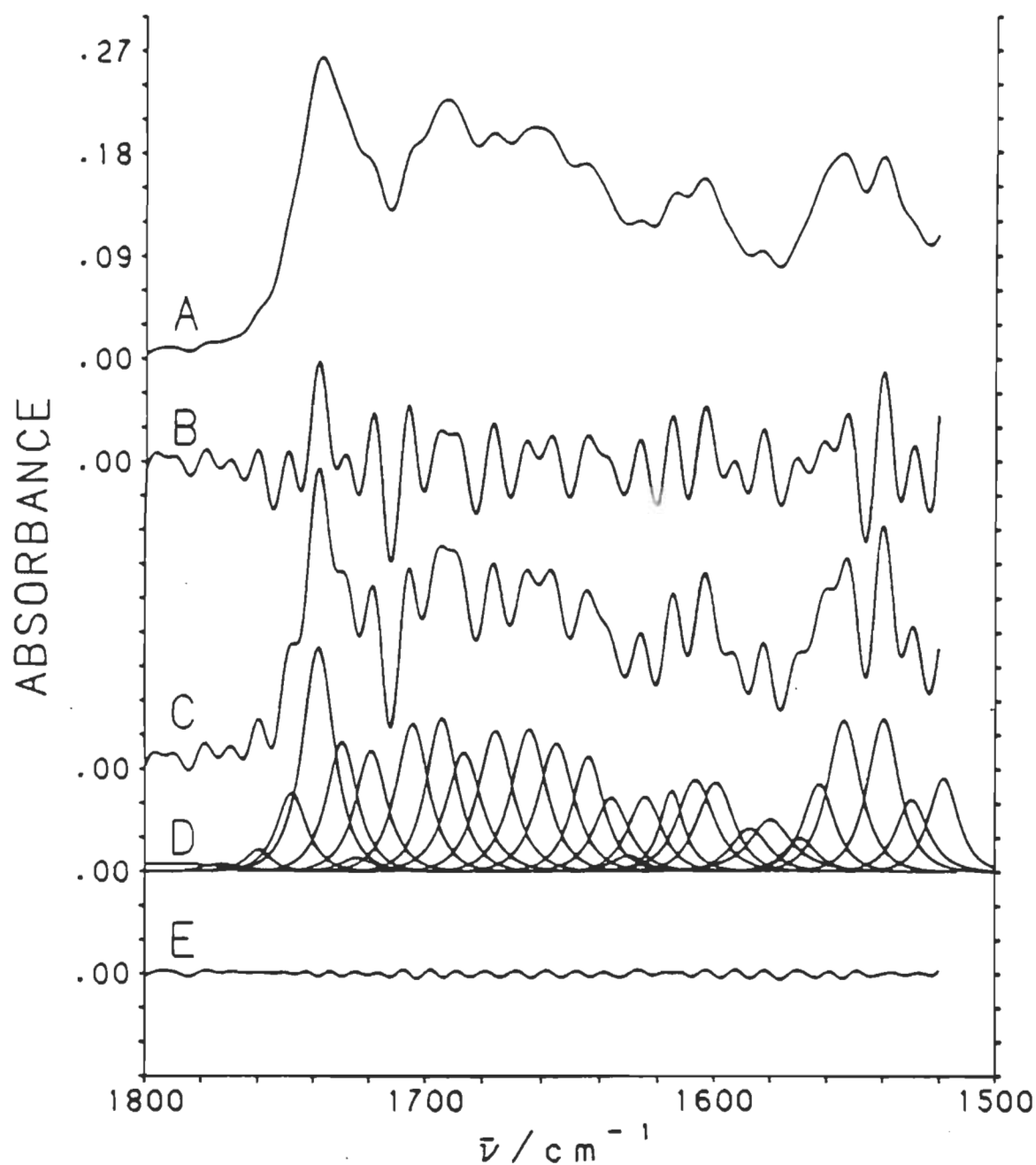


Figure 25: Spectre de la chlorophylle a en multicouche soumis au vide de 1 mTorr pendant 1h à 75°C.

- A: Spectre infrarouge;
- B: Dérivée seconde négative du spectre A;
- C: Affinement par transformée de Fourier du spectre A;
- D: Simulation du spectre A;
- E: Différence entre le spectre A et la somme des composantes de D.

4.3.3.3 Largeur à mi-hauteur et rapport de forme des composantes dans la région des carbonyles de la chlorophylle a en multicouche

Les tables 1 à 7 de l'annexe 2, nous donnent les paramètres de toutes les bandes dans la région de 1800 à 1400 cm^{-1} des sept spectres de la chlorophylle a en multicouche. La moyenne et l'écart type des résultats obtenus de ces tables donnent une largeur à mi-hauteur de $13,3 \pm 1,4 \text{ cm}^{-1}$ avec un rapport de forme de $0,74 \pm 0,02$. Ces valeurs correspondent bien à celles qui furent obtenues pour l'acétone.

4.3.3.4 Attribution des composantes de la chlorophylle a dans la région des carbonyles du spectre

Comme pour l'acétone (section 4.1.2.1) et les travaux de Bekárek sur la chlorophylle a (45), les bandes carbonyles se déplacent en fonction du milieu diélectrique de son environnement. Ceci explique les nombreuses bandes attribuées à un groupe fonctionnel qui est situé dans des environnements différents.

L'attribution des composantes de la chlorophylle a dans la région des carbonyles est faite à la table 15. Les bandes esters libres sont situées entre 1764 et 1729 cm^{-1} , celles des esters associés entre 1725 et 1717 cm^{-1} ; celles des cétones libres

entre 1715 et 1674 cm^{-1} ; celles des cétones associées de 1666 à 1629 cm^{-1} , et finalement celles des C=C et C=N entre 1625 et 1500 cm^{-1} . Ces attributions correspondent aux attributions faites par Chapados *et al.* (4,7).

La table 15 donne les positions moyennes des bandes dans les différents spectres. Les positions des bandes d'un spectre à l'autre sont stables puisque l'écart type est de 1,1 cm^{-1} . Une telle variation est minime et nous indique que les bandes ne se déplacent pas d'un spectre à l'autre, seulement les intensités varient. À partir de cela, il est possible de comparer les différents spectres obtenus pour une bande donnée.

La table 16 donnent les intensités, les surfaces intégrées, les surfaces standards et les pourcentages d'une bande par rapport à ceux de son espèce. Ces résultats montrent que si l'intensité d'une bande d'une espèce diminue alors l'intensité d'une autre bande augmente de telle sorte que l'intensité intégrée des bandes d'une espèce demeure constante.

Ces résultats ressemblent à ceux que Chapados *et al.* ont obtenus sur la chlorophylle *a* amorphe et solvatée (7). À partir des résultats, de l'acétone dans les différents milieux (table 8), et de ceux de la chlorophylle *a*; il devient évident que les cétones de la chlorophylle *a* sont placés dans des environnements différents. Les intensités et les surfaces standards varient

Table 15: Attribution des composantes de la bande carbonyle de la chlorophylle a en multicouche

Groupe	5 min	20 min	23 min	25 min	55 min	80 min	140 min	Moyenne	Δ
Esters libres	1764,2	1762,7	1764,0	1760,0	1756,0	1760,7	1759,8	1761,1 \pm 2,1	0
	1749,2	1749,3	1749,1	1746,0	1747,2	1747,3	1747,6	1748,0 \pm 1,2	13
	1739,2	1738,7	1738,3	1736,1	1736,4	1736,9	1738,1	1737,7 \pm 1,1	23
	1730,0	1731,0	1729,8	1730,0	1730,2	1729,7	1729,5	1730,0 \pm 0,4	31
Esters associés	1722,5	1722,6	1723,4	1724,0	1722,0	1722,0	1724,4	1723,0 \pm 0,9	
	1718,0	1718,0	1718,0	1716,6	1718,0	1719,7	1719,0	1718,2 \pm 0,9	
Cétones libres	1704,0	1704,7	1704,7	1703,6	1702,9	1704,1	1704,4	1704,1 \pm 0,6	7
	1690,2	1692,2	1692,2	1693,1	1693,1	1691,2	1693,8	1692,3 \pm 1,1	19
	1682,2	1683,2	1683,0	1684,1	1683,7	1683,2	1686,1	1683,6 \pm 1,1	27
	1674,1	1675,0	1674,9	1675,9	1672,7	1675,9	1675,3	1674,8 \pm 1,0	36
Cétones associées	1662,7	1663,1	1663,0	1664,0	1664,0	1663,0	1664,0	1663,4 \pm 0,5	
	1652,9	1654,3	1654,3	1654,1	1655,2	1652,4	1654,7	1654,0 \pm 0,9	
	1641,0	1642,1	1643,2	1642,1	1644,0	1641,3	1643,8	1642,5 \pm 1,1	
	1636,0	1636,0	1635,0	1635,6	1636,1	1636,0	1635,7	1635,8 \pm 0,4	
	1629,9	1630,0	1630,8	1631,5	1629,8	1628,8	1630,0	1630,1 \pm 0,8	
C=C									
C=N	1620,1	1620,3	1620,2	1621,1	1622,3	1620,1	1624,0	1621,2 \pm 1,4	
	1614,4	1611,8	1614,0	1611,2	1614,6	1614,0	1614,5	1613,5 \pm 1,3	
	1608,1	1608,3	1609,9	1607,9	1606,7	1607,8	1606,0	1607,8 \pm 1,1	
	1599,2	1599,9	1598,3	1598,8	1599,0	1598,0	1599,1	1598,9 \pm 0,6	
	1587,1	1585,9	1586,7	1587,5	1588,3	1584,8	1587,1	1586,7 \pm 1,2	
	1577,2	1578,2	1575,7	1575,6	1577,1	1573,5	1579,6	1576,7 \pm 1,8	
	1568,8	1569,3	1570,2	1569,8	1571,2	1568,0	1569,1	1569,3 \pm 1,0	
	1563,1	1563,2	1563,8	1561,3	1563,0	1564,1	1562,4	1562,9 \pm 0,8	
	1553,8	1553,4	1552,4	1553,4	1553,1	1553,4	1553,4	1558,3 \pm 0,4	
	1542,3	1541,1	1539,9	1539,7	1539,1	1539,1	1539,4	1540,1 \pm 1,1	
	1533,3	1531,0	1531,9	1530,5	1533,0	1532,0	1529,3	1531,6 \pm 1,3	
	1521,4	1520,6	1519,9	1519,3	1521,0	1519,6	1518,4	1520,0 \pm 1,0	
	1510,0	1509,1			1514,9			1511,3 \pm 2,3	
			1503,3					1503,3 \pm 0,0	

Table 16: Intensités des composantes de la bande carbonyle de la chlorophylle *a* en multicouche

	5 min				20 min				23 min				25 min			
	Abs.	Surf	S.St	%	Abs.	Surf	S.St	%	Abs.	Surf	S.St	%	Abs.	Surf	S.St	%
Esters Libres																
1761,1	,016	,22	,006	3,2	,020	,27	,007	3,9	,024	,31	,008	4,2	,017	,26	,007	3,6
1748,0	,073	1,13	,030	16,3	,086	1,24	,033	17,8	,074	1,14	,031	15,5	,051	,60	,016	8,3
1737,7	,178	2,71	,072	39,0	,178	2,84	,077	35,7	,214	3,63	,098	49,5	,190	3,16	,087	43,5
1730,0	,108	1,56	,042	22,5	,104	1,45	,039	20,9	,044	,67	,018	9,1	,053	,81	,022	11,2
				81,0				78,3				78,3				66,5
Esters Associés																
1723,0	,086	1,26	,033	18,2	,120	1,49	,040	21,4	,118	1,59	,043	21,7	,099	1,71	,047	23,6
1718,2	,004	,06	,002	0,9	,001	,02	,001	0,3	,000	,00	,000	0,0	,050	,72	,020	9,9
				100,0				100,0				100,0				100,0
Cétones Libres																
1704,1	,134	2,37	,063	15,4	,137	1,93	,052	12,7	,151	2,07	,056	14,3	,102	1,56	,043	10,6
1692,3	,142	2,62	,070	17,0	,151	2,84	,077	18,7	,152	2,65	,071	18,3	,141	2,44	,067	16,6
1683,6	,034	,53	,014	3,4	,038	,58	,016	3,8	,041	,62	,017	4,3	,057	,72	,020	4,9
1674,8	,140	2,43	,065	15,7	,128	2,49	,068	16,4	,139	2,49	,067	17,1	,123	2,37	,065	16,1
				51,5				51,6				53,9				48,3
Cétones Associées																
1663,4	,155	2,63	,070	17,0	,151	2,66	,072	17,5	,159	2,71	,073	18,7	,130	2,29	,063	15,6
1654,0	,123	1,93	,051	12,5	,111	1,66	,045	10,9	,082	1,21	,033	8,3	,140	2,39	,066	16,3
1642,5	,099	1,65	,044	10,7	,124	1,96	,053	12,9	,113	1,72	,046	11,8	,103	1,80	,050	12,3
1635,8	,001	,01	,000	0,1	,002	,03	,001	0,2	,000	,00	,000	0,0	,016	,25	,007	1,7
1630,1	,079	1,26	,034	8,2	,068	1,04	,028	6,8	,080	1,05	,028	7,2	,055	,87	,024	5,9
				100,0				100,0				100,0				100,0
C=C																
C=N																
1621,2	,072	1,11	,030	7,3	,073	1,13	,031	7,9	,083	1,15	,031	7,5	,073	1,23	,034	8,7
1613,5	,005	,08	,002	0,5	,009	,13	,004	0,9	,004	,06	,002	0,4	,022	,36	,010	2,6
1607,8	,117	1,88	,050	12,4	,120	1,76	,048	12,2	,127	1,81	,049	4,9	,071	,95	,026	6,7
1598,9	,084	1,23	,033	8,1	,067	1,11	,030	7,7	,063	,81	,022	5,8	,132	2,40	,066	17,0
1586,7	,057	,89	,024	5,9	,058	1,06	,029	7,4	,057	,82	,022	5,4	,045	,88	,024	6,2
1576,7	,038	,58	,016	3,8	,010	,16	,004	1,1	,034	,53	,014	3,5	,026	,43	,012	3,2
1569,3	,012	,18	,005	1,2	,034	,50	,014	3,5	,007	,11	,003	0,7	,024	,41	,011	2,9
1562,9	,099	1,56	,042	10,3	,113	1,62	,044	11,3	,123	2,14	,058	14,0	,049	,74	,021	5,2
1558,3	,123	2,02	,054	13,3	,134	2,20	,060	15,3	,126	2,15	,058	14,1	,157	2,48	,069	17,6
1540,1	,118	2,00	,053	13,2	,139	2,13	,058	14,8	,141	2,33	,063	15,3	,145	2,24	,062	15,9
1531,6	,081	1,18	,031	7,8	,078	1,23	,033	8,5	,032	,59	,016	3,9	,060	,92	,025	6,5
1520,0	,039	,47	,012	3,1	,050	,68	,019	4,7	,058	,96	,026	6,3	,067	1,07	,029	7,6
1511,3	,112	1,96	,052	12,9	,046	,68	,018	4,7				0,0				0,0
1503,3				0,0				0,0	,106	1,78	,048	11,7				0,0
				100,0				100,0				100,0				100,0

Table 16: Suite

	55 min				80 min				140 min			
	Abs.	Surf	S.St	%	Abs.	Surf	S.St	%	Abs.	Surf	S.St	%
Esters												
Libres												
1761,1	,011	,17	,005	2,1	,019	,30	,008	3,7	,019	,24	,006	3,0
1748,0	,033	,51	,014	7,1	,082	1,08	,031	13,3	,069	1,02	,027	12,9
1737,7	,212	3,39	,093	47,4	,245	4,11	,117	50,6	,197	3,06	,083	38,6
1730,0	,059	,62	,017	8,7	,041	,63	,018	7,8	,114	1,76	,047	22,2
				65,6				75,4				76,8
Esters												
Associés												
1723,0	,118	2,21	,061	30,9	,114	1,89	,054	23,3	,012	,19	,005	2,4
1718,2	,016	,25	,007	3,5	,007	,11	,003	1,4	,106	1,65	,044	20,8
				100,0				100,0				100,0
Cétones												
Libres												
1704,1	,110	1,94	,053	13,3	,117	2,05	,059	14,1	,130	2,09	,056	14,2
1692,3	,117	2,02	,055	13,8	,167	3,10	,089	21,4	,135	2,07	,056	14,1
1683,6	,105	1,70	,046	11,6	,025	,39	,011	2,7	,105	1,78	,048	12,1
1674,8	,125	2,48	,068	17,0	,126	2,27	,065	15,7	,124	2,01	,054	13,7
				55,6				53,9				54,1
Cétones												
Associées												
1663,4	,067	1,00	,027	6,8	,144	2,57	,073	17,7	,126	2,06	,056	14,0
1654,0	,149	2,61	,071	17,5	,100	1,65	,047	11,4	,113	1,88	,051	12,8
1642,5	,102	1,62	,044	11,1	,105	1,58	,045	10,9	,102	1,52	,041	10,3
1635,8	,061	1,00	,027	6,8	,000	,00	,000	0,0	,065	1,07	,029	7,3
1630,1	,022	,26	,007	1,8	,067	,88	,025	6,1	,014	,21	,006	1,4
				100,0				100,0				100,0
C=C												
C=N												
1621,2	,073	1,24	,034	8,4	,055	,80	,023	6,5	,066	1,06	,028	7,4
1613,5	,020	,31	,008	2,1	,000	,00	,000	0,0	,071	,87	,023	6,1
1607,8	,131	2,19	,060	14,9	,119	1,74	,050	14,2	,081	1,42	,038	9,9
1598,9	,048	,64	,017	4,3	,115	1,60	,046	13,0	,078	1,32	,036	9,2
1586,7	,052	1,03	,028	7,0	,054	,68	,019	5,5	,037	,67	,018	4,7
1576,7	,032	,43	,012	2,9	,019	,24	,007	2,0	,045	,95	,026	6,6
1569,3	,022	,45	,012	3,1	,000	,00	,000	0,0	,029	,45	,012	3,1
1562,9	,049	,74	,020	5,0	,074	1,13	,032	9,2	,077	1,18	,032	8,2
1558,3	,155	2,61	,072	17,7	,145	2,08	,059	17,0	,133	2,17	,059	15,2
1540,1	,124	2,18	,060	14,8	,128	1,85	,053	15,1	,134	2,08	,056	14,5
1531,6	,062	,96	,026	6,5	,048	,63	,018	5,1	,063	,99	,027	6,9
1520,0	,024	,37	,010	2,5	,110	1,52	,043	12,4	,083	1,16	,031	8,1
1511,3	,081	1,59	,044	10,8				0,0				0,0
1503,3				0,0				0,0				0,0
				100,0				100,0				100,0

beaucoup pour une même bande, en particulier les cétones montrées à la table 16 (voir aussi, les tables 1 à 14 de l'annexe 2). De tels modifications ont lieu seulement avec un système dont les molécules sont en mouvement.

4.3.3.5 Influence du milieu sur la position des bandes carbonyles de la chlorophylle a en multicouche

Comme la table 8 montre que le milieu déplace la bande carbonyle de l'acétone. Les alcanes déplacent la bande vers des fréquences plus hautes tandis que le chloroforme avec un proton acide déplace la bande vers des fréquences plus basses. L'ordre de déplacement est le suivant: alcanes, cycloalcanes, benzène et chloroforme.

La composante située à $1761,1 \text{ cm}^{-1}$ de la chlorophylle a est la bande la plus élevée des esters. Selon les positions données à la table 8, ce groupe serait près d'un groupe d'alcane dans la chaîne hydrocarbonée d'une autre chlorophylle a. La bande situé à $1748,0 \text{ cm}^{-1}$ serait près d'un alcène non-cyclique. La bande à $1737,7 \text{ cm}^{-1}$ est près d'un alcène cyclique (ex: tendance benzénique). La composante à $1730,0 \text{ cm}^{-1}$ est près d'un groupe $\text{C}=\text{N}$ dans l'anneau porphyrine parce que ce groupe a un grand caractère aromatique ce qui a pour effet de déplacer plus la bande carbonyle que les autres groupements.

Pour les esters associés, ce sont des liaisons associées avec le magnésium d'une autre molécule qui jouent. Pour la composante à $1723,0\text{ cm}^{-1}$, la distance est plus éloignée que la composante à $1718,0\text{ cm}^{-1}$ parce que plus la liaison avec le magnésium est courte plus cette dernière se déplacera vers des fréquences plus basses.

Pour les cétones libres, la composante à $1704,1\text{ cm}^{-1}$ est près d'un groupe alcane dans la chaîne hydrocarbonée puisque d'après la table 8, la plus haute fréquence est dans le cas de l'alcane. La composante située à $1690,2\text{ cm}^{-1}$ serait près d'un alcène non-cyclique. La composante située à $1683,6\text{ cm}^{-1}$ serait près d'un alcène cyclique (ex: tendance benzénique). Finalement, la composante située à $1674,8\text{ cm}^{-1}$ serait près d'un groupe C=N dans l'anneau porphyrine parce que ce groupe a un grand caractère aromatique ce qui a pour effet de déplacer plus la bande carbonyle que les autres groupements.

Pour les cétones associées, ce sont des liaisons associées avec le magnésium d'une autre molécule qui jouent. D'après la table 8, plus la bande carbonyle est liée plus la fréquence est basse. À partir de cela, il est évident que plus la distance entre le magnésium et le groupe cétone est proche, plus le nombre d'onde est faible. La liaison de la composante à $1663,4\text{ cm}^{-1}$ est la plus éloignée du magnésium et qui sera par conséquent la moins déplacée vers les basses fréquences. La composante $1654,0\text{ cm}^{-1}$ est un peu plus près que la précédente, ceci implique que

sa fréquence est plus faible que la précédente. En observant cette règle, la composante à $1642,5\text{ cm}^{-1}$ est encore plus près que celle à $1654,0\text{ cm}^{-1}$; tandis que la composante à $1635,8\text{ cm}^{-1}$ est plus près que les trois dernières. Finalement, la composante à $1630,1\text{ cm}^{-1}$ est la plus près du magnésium, donc le magnésium a une liaison de coordination beaucoup plus forte avec cette dernière du à une distance plus petite que les quatre autres.

Les autres composantes compris entre 1624 et 1500 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons C=C et C=N de l'anneau porphyrine de la chlorophylle a.

4.3.3.6 Modèles de la chlorophylle a dans différentes organisations

La figure 26 (tiré de la référence 9) donne le spectre infrarouge de trois organisations de chlorophylle a. L'organisation A est de la chlorophylle a cristallisée dont le λ_{max} dans le rouge est situé à 740 nm ; l'organisation B est la chlorophylle a amorphe avec un λ_{max} situé à 678 nm et l'organisation C est la chlorophylle a solvatée avec un alcool dont le λ_{max} est situé à 701 nm .

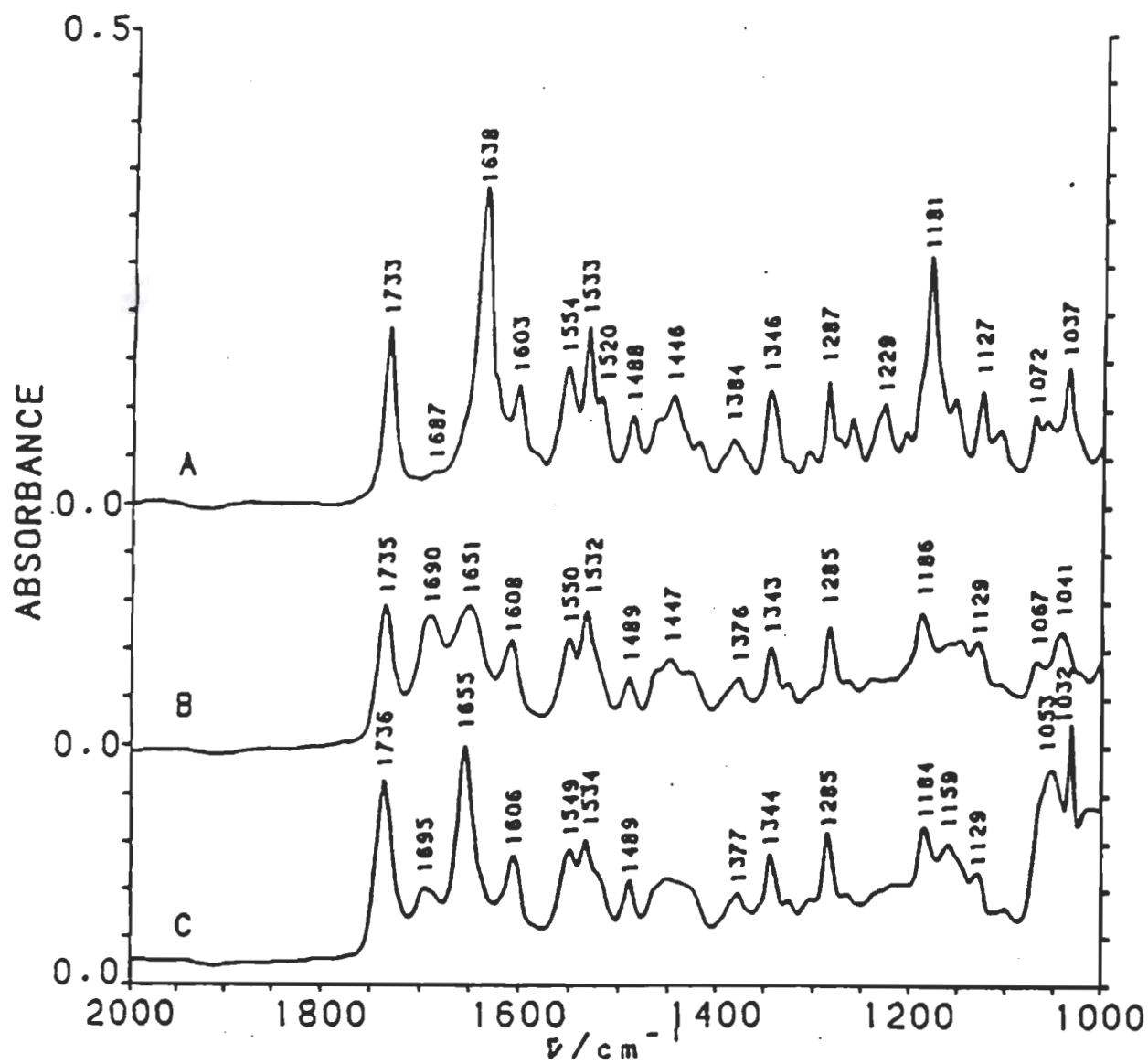


Figure 26: Spectre infrarouge de la chlorophylle a :

- (A) cristallisée et hydratée, $\lambda_{\text{max}} = 740 \text{ nm}$;
- (B) amorphe, $\lambda_{\text{max}} = 678 \text{ nm}$;
- (C) solvatée dans le propanol, $\lambda_{\text{max}} = 701 \text{ nm}$.

En comparant les sept spectres infrarouges de la figure 20 à ceux de la figure 26, le spectre B ressemble le plus aux sept spectres de la chlorophylle a en multicouche. Le λ_{max} de la chlorophylle a en multicouche est 681 nm (9). Cette valeur se compare bien avec celle de la chlorophylle a amorphe. De ceci, nous concluons que l'organisation moléculaire de la chlorophylle a en multicouche doit ressembler à celle de la chlorophylle a amorphe.

La figure 27C montre le modèle que Katz et Norris propose pour la chlorophylle a cristallisée. Ce modèle, n'est pas approprié pour la chlorophylle a en multicouches puisque les spectres électroniques et infrarouges ne concordent pas.

Chapados et al. (9) propose un modèle pour la chlorophylle a amorphe (chlorophylle-678, fig 26B) et un modèle pour la chlorophylle a (chlorophylle-701, fig. 26C). Ces modèles sont présentés sur la figure 28. La figure 28B présente deux chlorophylles a liées l'une à l'autre par une cétone associée au magnésium d'une autre molécule de chlorophylle a. Cette dernière est de la chlorophylle a amorphe dont le λ_{max} est 678 nm. La figure 28C présente deux molécules de chlorophylle a liées par une cétone associée au magnésium d'une autre molécule, de plus un pont hydrogène est créé à l'aide du solvant pour rapprocher le magnésium et un cétone libre de l'autre chlorophylle a. Cette dernière représente la chlorophylle a solvatée.

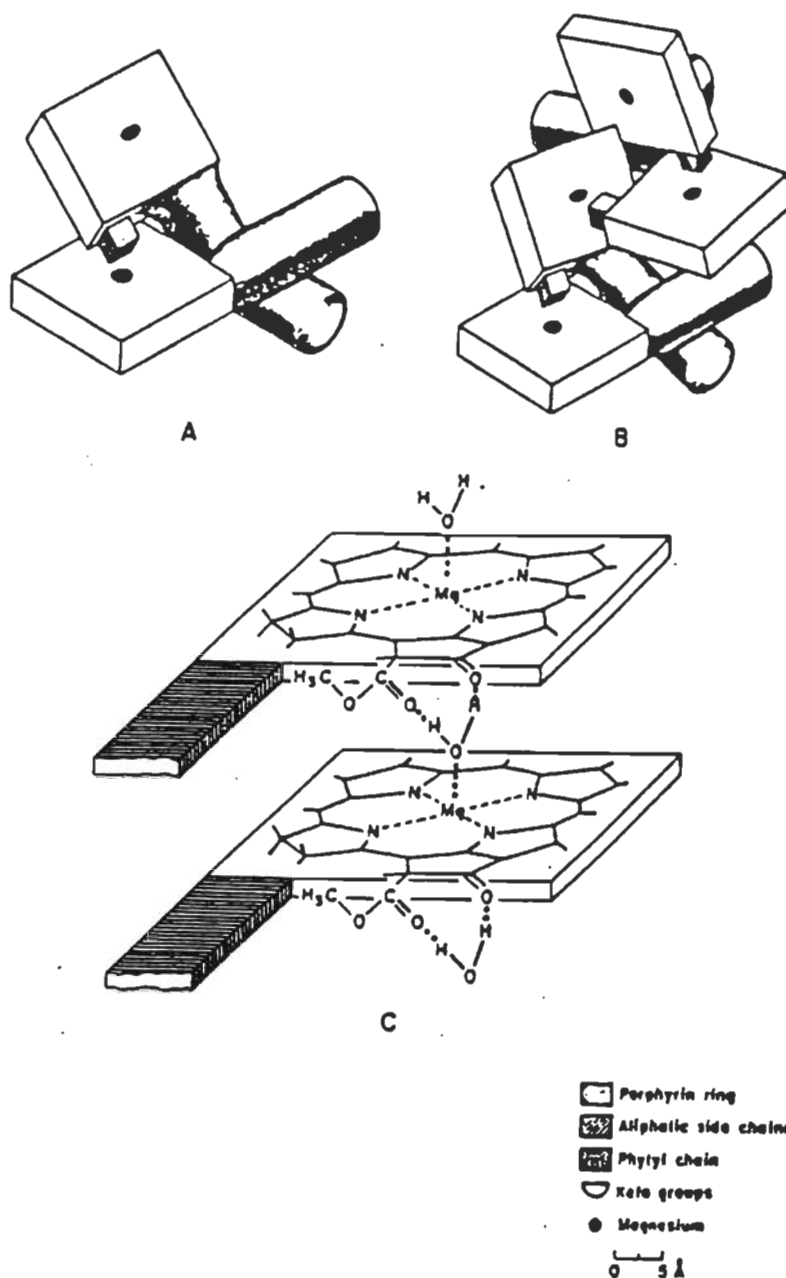


Figure 27: Structures des espèces de la chlorophylle a:
 (A) dimère; (B) tétramère;
 (C) unité de $\text{Chl} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Chl}$; chlorophylle a cristallisée $(\text{chl} \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ (tiré de la référence 46)

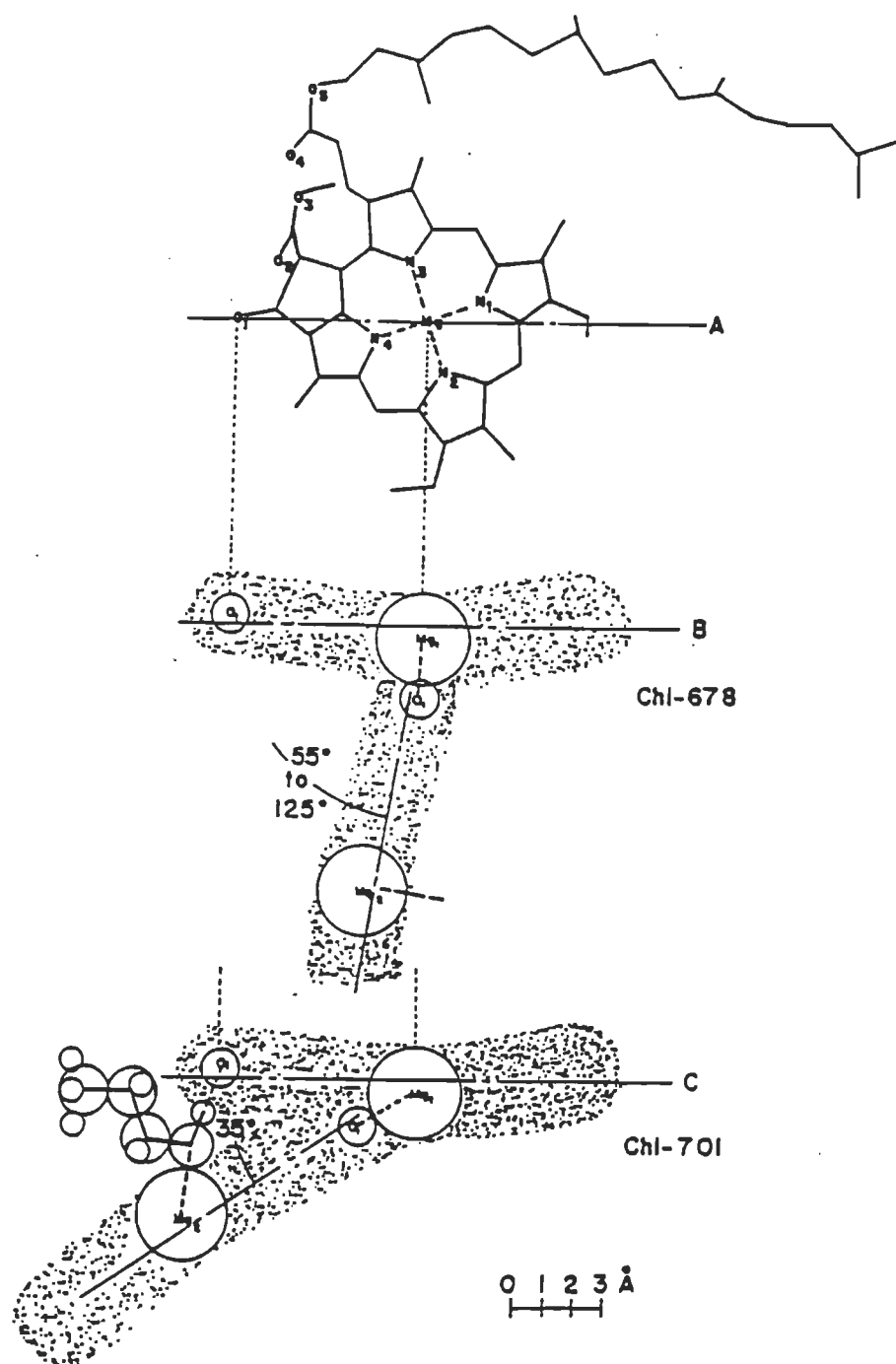


Figure 28: **A**, chlorophylle *a*;
B, chlorophylle-678 amorphe: dimère de chlorophylle;
C, chlorophylle-701 dimère de chlorophylle
solvatée par le propanol.

Les spectres infrarouges de la chlorophylle a en multicouche (fig. 20) montrent que notre système possède une organisation qui se situe entre la chlorophylle a amorphe et la chlorophylle a solvatée. Ceci implique que notre système se trouve dans une situation mitoyenne entre la chlorophylle a amorphe et la chlorophylle a solvatée. Dans la multicouche de chlorophylle a l'eau fait des liaisons hydrogène entre les molécules de chlorophylle a.

L'eau qui s'évapore avec le temps a pour effet de déstabiliser le système, ces molécules d'eau vont cascader d'une molécule de chlorophylle a à l'autre jusqu'à ce qu'elles sortent du système. Ceci explique bien, la variation de l'intensité des bandes cétones associées qui diminuent au profit des bandes cétones libres. Le même phénomène se produit avec les esters bien que ces derniers ne produisent pas un effet aussi grand qu'avec les cétones.

À la lumière de ces résultats, il devient évident que notre système est en mouvement. Ce mouvement est créé par la perte ou le déplacement des molécules d'eau. L'eau aide la chlorophylle a à demeurer stable tant et aussi longtemps qu'elle demeure dans le système (3).

4.3.4 La présence de l'eau dans la chlorophylle a en multicouche

Sur la figure 23, nous observons une modification importante entre le spectre G par rapport aux autres spectres. Cette modification est due à un échantillon dont l'environnement est plus sec que les autres parce qu'il a été soumis à un vide de 1 mTorr pendant 1 heure à 75 °C. Ces conditions permettent d'enlever de l'eau dans le système. En sachant qu'il y a de l'eau dans la multicouche fraîchement préparée, il est évident que son spectre sera influencé par cette présence et que les spectres subséquents seront influencés par le déplacement de l'eau. La figure 29 montre un modèle de ce système (3).

La manifestation de l'eau dans la chlorophylle a en multicouche indique que l'hypothèse de Chapados (7) était correcte. Le carbonyle d'une chlorophylle a a une liaison associée avec le magnésium d'une autre chlorophylle a. La grandeur de cette liaison peut varier et a pour effet de produire plus d'une bande dans la région des cétones associées. De plus, lorsqu'il y a de l'eau alors une liaison hydrogène se crée. Cette liaison hydrogène solidifie le système. Cette dernière liaison empêche les variations possibles du système sauf dans les cas de changements de température ou de pression.

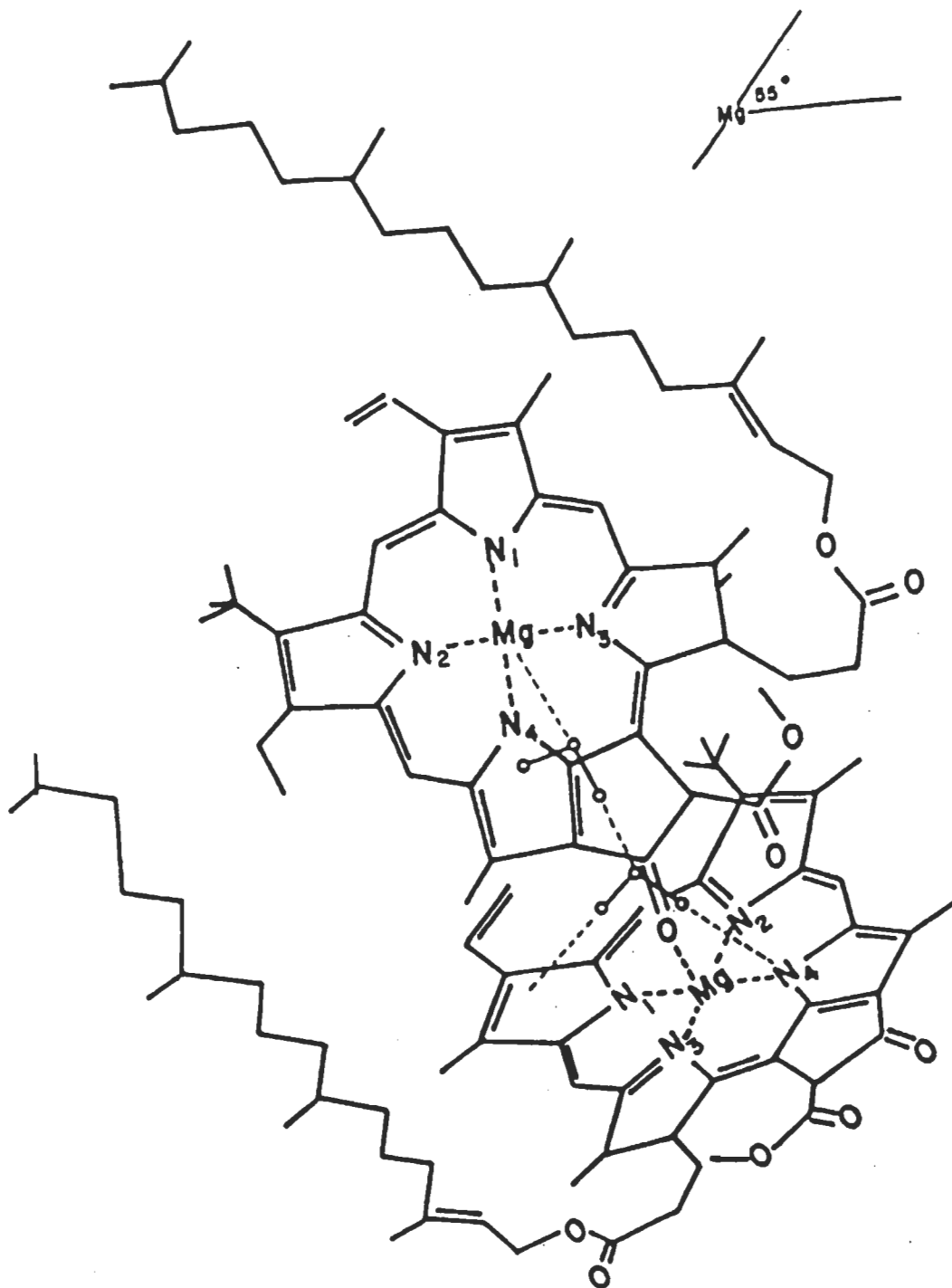


Figure 29: Modèle d'agrégation de la chlorophylle a en multicouche fraîchement préparé (tiré de la référence 3)

L'eau dans le système explique bien les spectres de la chlorophylle a en multicouche qui sont présentés sur la figure 20 et les spectres simulés à la figure 23. L'eau est liée à la chlorophylle a par liaisons hydrogènes. Le faisceau infrarouge du spectromètre réchauffe l'échantillon alors l'eau s'évapore très lentement. Le départ de cette eau amène un déséquilibre dans l'organisation du système. Ceci crée une modification dans l'environnement des groupes fonctionnels et ce qui modifie les spectres infrarouges. À la lumière de ces résultats, il est évident que les molécules de chlorophylle a dans une multicouche fraîchement préparée est en mouvement continu tant que l'eau demeure dans le système.

Chapitre 5

CONCLUSION

5.1 Bande infrarouge carbonyle de l'acétone

Pour la bande carbonyle de l'acétone dans différents solvants la moyenne des largeurs à mi-hauteur est de $12,3 \pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$ et le rapport de forme est de $0,747 \pm 0,008$. Ces valeurs se comparent avec celles que Chapados et al. (10) ont obtenu pour les bandes carbonyles de la chlorophylle en solution solide qui est un système plus complexe que l'acétone. Ceci indique que la largeur à mi-hauteur d'une bande ainsi que le rapport de forme sont des paramètres constants pour un groupe fonctionnel donné et peuvent être transportés d'une molécule à l'autre.

L'effet de solvant a été observé sur la bande infrarouge carbonyle. Le déplacement spectral observé est en accord avec la relation de Bekárek (19) qui relie le déplacement avec la variation du moment dipolaire et l'indice de réfraction.

En utilisant des méthodes d'affinage et de simulation spectrale nous avons observé treize bandes dans la région des carbonyle de l'acétone. Les treize bandes qui ont été identifiées sont beaucoup plus nombreuses que les deux bandes que Garcia et al. (17) ont identifiées dans cette région. Deux des treize bandes ont été attribuées à des bandes de combinaison de la bande carbonyle (ν_3) avec la bande de rotation-translation dont nous

avons observé la présence dans l'infrarouge lointain. Des onze bandes restantes, trois sont attribuées au mode ν_3 : un pour chacun des conformères de l'acétone, trois autres sont attribuées à des complexes de l'acétone avec l'eau; une à un déplacement isotopique de la bande carbonyle; les autres composantes sont dues à des bandes de combinaison. Une de ces bandes de combinaison subit l'influence de la résonnance de Fermi.

Les résultats de la simulation spectrale nous donne que les bandes des carbonyles ont un rapport de forme est de $0,75 \pm 0,04$ avec des largeurs à mi-hauteur de $13,2 \pm 2,1 \text{ cm}^{-1}$. Les bandes de combinaison $\nu_{\text{CO}} \pm \nu_{\text{R-T}}$ qui sont dans la région des carbonyles ont des valeurs bien différentes.

5.2 Définition d'une bande carbonyle

À partir des résultats obtenus sur l'acétone, l'acétate de méthyle et la chlorophylle a, nous donnons la définition suivante pour une bande carbonyle infrarouge: largeur à mi-hauteur, $13 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$; rapport de forme, $0,75 \pm 0,03$. Cette définition est tout à fait générale et peut être utilisée dans tout composé qui possède un groupe carbonyle.

5.3 Modèle d'organisation moléculaire de la chlorophylle a en multicouche

Une molécule de chlorophylle a possède différents environnements où les groupes esters et les groupes cétones des molécules voisines dans une multicouche peuvent se placer. Un premier environnement est créé par les groupements CH_3 et CH_2 de la chaîne hydrocarbonée. Ces groupes déplacent peu la bande carbonyle. Un deuxième environnement est créé par les groupements alcènes dans l'anneau porphyrine non-cyclique. Ces groupes déplacent un peu la bande carbonyle vers les basses fréquences. Un troisième environnement est créé par les groupements alcènes de l'anneau porphyrine cyclique (tendance benzénique). Ces groupes déplacent la bande carbonyle plus que les deux autres groupements vers les basses fréquences.

Ces résultats corroborent les résultats observés avec l'acétone dont la bande carbonyle se déplace dans différents solvants selon la relation de Bekárek. Si le milieu déplace la bande carbonyle dans le cas de l'acétone alors les bandes esters et les bandes cétones libres de la chlorophylle a seront déplacées. Ce phénomène explique la présence de plusieurs bandes esters libres et de plusieurs bandes cétones libres: une pour chaque environnement différent.

Les esters et les cétones d'une molécule de chlorophylle a peuvent former des liaisons de coordination avec le magnésium

d'une autre molécule de chlorophylle a. Plus la liaison est courte entre le groupe carbonyle et le magnésium plus la bande sera déplacée vers les basses fréquences. Deux bandes sont observées pour les esters associés ce qui indique que pour les esters seulement deux distances sont privilégiées. Les cétones associées montrent cinq bandes ce qui indique qu'il y a cinq distances privilégiées.

Des résultats obtenus sur la chlorophylle a en multicouche nous pouvons dire que les groupes carbonyles changent de milieu avec le temps. Parfois ces groupes ne sont pas liés au magnésium mais se trouvent dans différents milieux, parfois ces groupes sont liés au magnésium mais avec différentes orientations. Lorsque l'eau se déplace dans la multicouche les molécules de chlorophylle a se mettent en mouvement. Ce mouvement a pour effet de faire varier l'intensité des bandes en fonction du temps.

Les molécules de chlorophylle a en multicouche constituent un système modèle qui est stabilisé par les molécules d'eau et les liaisons de coordination entre les atomes de magnésium et les groupes carbonyles. L'hypothèse de Chapados est ainsi vérifiée (3). Le modèle de la chlorophylle a en multicouche présenté à la figure 29 correspond à une des organisations de ce système. Des variantes de cette organisation expliqueraient les autres organisations. Ce modèle serait un bon point de départ pour les études futures sur la chlorophylle a en multicouche.

5.4 Utilité de la spectroscopie infrarouge pour étudier les systèmes biologiques

La spectroscopie infrarouge permet d'observer dans son état naturel les solides cristallisés, amorphes ou solvatés, les liquides ou les gaz. De plus, les traitements numériques par ordinateur permettent de séparer les bandes des massifs d'absorption afin d'observer les conformères et les différentes organisations dans une agrégation.

Deux programmes d'affinement spectrale sont utiles: la méthode de dérivée seconde et la méthode de l'autodéconvolution par transformée de Fourier. Ces deux méthodes d'affinement des bandes se complètent. La première méthode nous donne la position des bandes en utilisant un seul paramètre d'affinement. La deuxième méthode, nous donne la position des bandes et leurs intensités bien que cette technique exige de fournir une fonction de forme et une fonction d'apodisation. Les résultats de ces deux méthodes sont utilisés dans la méthode de simulation spectrale qui nous permet de recomposer un spectre avec des bandes générées par des fonctions de Gauss, de Cauchy ou du produit des deux. Cette méthode nous donne les intensités intégrées des bandes, ce qui nous permet d'obtenir l'abondance de chaque groupe fonctionnel dans un milieu donné. À partir des résultats de la simulation, nous pouvons modéliser l'organisation d'un système cristallin, quasi-cristallin ou amorphe.

Les méthodes informatiques que nous avons utilisées pour étudier les spectres infrarouges de l'acétone et de la chlorophylle a en multicouche peuvent être utilisées pour étudier d'autres molécules biologiques comme les protéines, les lipides, les pigments biologiques, les autres porphyrines naturelles, etc. De plus toutes ces molécules possèdent des groupes carbonyles ce qui montre l'intérêt de notre étude qui a porté principalement sur ces groupes. Cependant notre méthode est tout à fait générale et peut être utilisée pour étudier tout autre groupe fonctionnel. Cette méthode peut également être utilisée avec d'autres méthodes spectroscopiques et même avec d'autres méthodes analytiques comme la chromatographie, la polarographie, etc.

Chapitre 6
BIBLIOGRAPHIE

- 1- R.M. Leblanc et C. Chapados, "Aggregation of chlorophylls in Monolayers. II. Chlorophyll-dioxane interaction", Biophys. Chem., 6 (1976) 77-85.
- 2- C. Chapados et R. M. Leblanc, "'Aggregation of chlorophylls in Monolayers. III. Infrared study of chlorophyll a in monolayer and multilayer arrays", Chem. Phys. Lett., 49 (1977) 180-182.
- 3- C. Chapados, D. Germain et R. M. Leblanc, "Aggregation of chlorophylls in monolayers. IV. The reorganisation of chlorophyll a in multilayer array", Biophys. Chem., 12 (1980) 189-198.
- 4- C. Chapados et R. M. Leblanc, "Aggregation of chlorophylls in monolayers. V. The effect of water on chlorophyll a and chlorophyll b in mono- and multilayer arrays", Biophys. Chem., 17 (1983) 211-244.
- 5- C. Chapados, D. Germain et R. M. Leblanc, "Effect of pollutant gazes on chlorophyll a multilayer", Can. J. Chem., 59 (1981) 2402-2411.

- 6- J.P. Dodelet, J. Le Brech, C. Chapados et R. M. Leblanc, "Photovoltaic action spectra and efficiencies of chlorophyll a species absorbing near 700 nm", Photochem. Photobiol., 31 (1980) 143-155.
- 7- C. Chapados, "Aggregation of chlorophyll a species absorbing near 700 nm. 1. The infrared carbonyl bands", Photochem. Photobiol., 47 (1988) 115-132.
- 8- C. Chapados, "Aggregation of chlorophylls in monolayers. VI. Infrared study of the C-H stretching bands of chlorophyll a and of chlorophyll b in monolayers", Biophys. Chem., 21 (1985) 227-242.
- 9- C. Chapados, S. Lemieux et R. Carpentier, "Protein and chlorophyll in photosystem II probed by infrared spectroscopy", Biophys. Chem., 39 (1991) 225-239.
- 10- R.B. Woodward et al. "The total synthesis of chlorophyll a", Tetrahedron 46, 22 (1990) 7599-7669.
- 11- C. Kratky et J.D. Dunitz, "Ordered aggregation states of chlorophyll a and some derivatives", J. Mol. Biol. 113 (1977) 431.

- 12- R. N. Jones et C. Sandorfy, "The application of infrared and Raman spectrometry to the elucidation of molecular structure", In Chemical Applications of Spectroscopy (Edited by W. West), ch. IV. interscience, New York
- 13- R. N. Jones, D. A. Ramsay, D.S. Keir et K. Drobiner, "The intensities of carbonyl bands in the infrared spectra of steroids" J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 250-255
- 14- C. Chapados, J. Béliveau et M. Trudel, "On the spectral band fit optimization program of Pitha and Jones", Can. J. Spectros., 30 (1985) 73-78.
- 15- C. Chapados, J. Béliveau M. Trudel, et C Lévesque, "Comparison of resolution enhancement by different computer techniques of the chlorophyll carbonyls", Appl. Spectrosc., 40 (1986) 773-782.
- 16- J. Béliveau et C. Chapados, "Séparation par traitements informatique des bandes infrarouges de la chlorophyle a en monocouche et en multicouche", mémoire à U.Q.T.R., 1987.
- 17- M.V. Garcia, M.I. Redondo et J. Morcilla, "Resonancia de Fermi en el espectro infrarojo de la banda de tension carbonilica de la acetona", An. Quim., 79A (1983) 80-84.

- 18- M.I. Redondo, M.V. Garcia, M. Mejias et J. Morcillo, "Frecuencia e intensidad de la banda de tension C=O del espectro infrarojo de metil alquil cetonas en dissolution en diferentes disolventes", An. Quim., 79A (1983) 728-735.
- 19- V. Bekárek et J. Jurina, "A Contribution to evaluation of influence of medium in electronic and infrared spectroscopy", Collect.Czech. Commun., 47 (1982) 1060-1068.
- 20- G. Petit, Projet de fin d'études et séminaires, "Étude des interactions vibrationnelles des carbonyles" (1986).
- 21- J. Pitha et R. N. Jones, "Spectral band fit optimization program with slit deconvolution correction", Program XII in Computer for Infrared Spectrophotometry, R. N. Jones & J. Pitha, Eds. National Research Council of Canada, Bulletin No. 12 (1976).
- 22- J. Pitha et R. N. Pitha, "Calculation of Cauchy-Gauss shape ratio and half-band widths", program XIII in Computer for Infrared Spectrophotometry, R. N. Jones & J. Pitha, Eds. National Research Council of Canada, Bulletin No. 12 (1976).

- 23- J. Pitha et R. N. Jones, "An evaluation of mathematical functions to fit infrared band envelopes", Can. J. Chem., 45 (1967) 2347-2352.

- 24- J. Pitha et R. N. Jones, "A comparaison of optimization methods for fitting curves to infrared band envelopes", Can. J. Chem., 44 (1966) 3031-3050.

- 25- J. Pitha et R. N. Jones, "Calculation of the ordinates of Cauchy-Gauss band envelopes", Program XIV in Computer for Infrared Spectrophotometry, R. N. Jones & J. Pitha, Eds. National Research Council of Canada, Bulletin No. 12 (1976).

- 26- A.B. Buckingham, "Solvent effects in infra-red spectroscopy", Proc. Roy. Soc., 248 (1958) 169-182.

- 27- R.C. West, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 57th edition (1976-77) E55-60.

- 28- R.C. West, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 57th edition (1976-77) E221-222.

- 29- A. Savitsky et M.J.E. Golay, "Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures", Analyt. Chem., 36 (1964) 1627-1639.

- 30- R.W. Hannah, "Improving infrared absorption band observability using Golay-Savitsky smoothing functions", Communication présentée au Pittsburgh Conference and Exposition on analytical Chemistry and Applied spectriscopy, Atlantic City, NJ, U.S.A., mars 1983, Abst. No. 692.

- 31- J.K. Kauppinen, J.D. Moffatt, H.H. Mantsch et D.G. Cameron, "Fourier transforms in the computation of self-deconvoluted and first-order derivate spectra of overlapped band contours", *Analyt. Chem.*, 53 (1981) 1454-1457.

- 32- J.K. Kauppinen, J.D. Moffatt, H.H. Mantsch et D.G. Cameron, "Fourier self-deconvolution: a method for resolving intrinsically overlapped bands", *Appl. Spectros.*, 35 (1981) 271-276.

- 33- J.H. Keighley, "Infrared spectroscopy", In D.W. Jones (Ed.), "Introduction to the Spectroscopy of Biological Polymers", Academy Press Inc. (London) Ltd, 1976, Chap 2.2.2.5, pp 41-44.

- 34- J. Miletic, M. Trudel et C. Chapados, "Optimization of the Fourier deconvolution technique to enhance infrared spectra", Symposium of molecular spectroscopy, Columbus, Ohio, 1990

- 35- C. Chapados, M. Trudel, J. Miletic, "Enhancing infrared spectra by Fourier deconvolution using the Cauchy-Gauss product fonction", Communication personnel, (1993)
- 36- E. O. Bringham, The fast Fourier Transform, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1974
- 37- R.C. West, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 57th edition (1976-77) C240.
- 38- I.U.P.A.C., "Tables of wavenumbers for the calibration of infrared spectrometers", Butterwoth and Co., 1961.
- 39- E.E.C. Monteiro et E.B. Mano, "Spectrometric study of the interaction between ketones and Chlorinated solvents", An. Acad. Bras. Cienc., 54 (1984) 641-7.
- 40- T. Shimanouchi, Tables of molecular vibrational frequencies consolidated Volume, Nat. Bur. Stand. (U.S.), Washington, 39 (1972) 123.
- 41- Y. Ohkubo et M. Kimura, "The far-infrared absorption intensities and the dipole moments of acetone and dimethyl sulfoxide in solutions", Bull. Chem. Soc. Jpn., 54 (1981) 2813-2814.

- 42- G. Petit, Initiation à la recherche, "Étude des interactions vibrationnelles de l'acétone", (1986).

- 43- R.C. West "Handbook of Chemistry and Physics" CRC Prest, 73 Th edition, 1992-93, 11-29 et 11-30.

- 44- Y. Caumartin, Projet de fin d'étude et séminaires, "Séparation par traitement informatique des bandes infrarouges carbonyles de l'acétate de méthyle", (1988).

- 45- V. Bekárek, M. Kaplanová et J. Socha, "Study of non-specific interactions of carbonyl groups of chlorophyll a in solution by infrared spectroscopy", *Studia Biophysica*, 77, #1 (1979) 21-24.

- 46- J.J. Katz et J.R. Norris "Current Topics in Bioenergetics", 5(1973)

ANNEXE 1

**Indices des bandes de l'acétone
dans le CS₂**

Région entre 1800 et 1600 cm⁻¹

Table 1

90/01/18. 18:58:19.

DGPQ14B ACÉTONE/CS₂ CONC. ET SOUSTR. (87-04-10-22:30) R=4.1 CM⁻¹
 C=0.67622 M L=1.073 MM

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.962	.017 0	1772.0 0	.03061 0	.03061 0	.50	40.0	.74 0	.039
2	.944	.025 0	1752.0 0	.10685 0	.03562 0	.75	17.0	.50 1	.027
3	.767	.115 0	1743.5 0	.15137 0	.05046 0	.75	12.0	1.63 1	.086
4	.881	.055 0	1733.0 0	.15137 0	.05046 0	.75	12.0	.78 1	.041
5	.804	.095 0	1723.0 0	.15137 0	.05046 0	.75	12.0	1.35 1	.071
6	.126	.900 0	1716.7 0	.16513 0	.05504 0	.75	11.0	11.69 1	.618
7	.776	.110 0	1710.5 0	.15137 0	.05046 0	.75	12.0	1.56 1	.082
8	.944	.025 0	1705.0 0	.15137 0	.05046 0	.75	12.0	.35 1	.019
9	.944	.025 0	1696.0 0	.15137 0	.05046 0	.75	12.0	.35 1	.019
10	.966	.015 0	1689.0 0	.15137 0	.05046 0	.75	12.0	.21 1	.011
11	.966	.015 0	1682.0 0	.15137 0	.05046 0	.75	12.0	.21 1	.011
12	.955	.020 0	1678.0 0	.15137 0	.05046 0	.75	12.0	.28 1	.015
13	.984	.007 0	1670.0 0	.06055 0	.02018 0	.75	30.0	.25 0	.013
	1.000	.000 0	ALPHA			.75	12.0		
						.00	1.6		

SURFACE TOTALE DES BANDES = 19.910 BANDES MARQUÉES = 18.919

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.963	.017 0	1772.4 0	.03033 0	.03482 0	.47	37.1	.67 0	.035
2	.945	.025 0	1752.5 0	.09954 0	.03496 0	.74	18.1	.53 1	.027
3	.770	.113 0	1743.3 0	.13907 0	.04437 0	.76	13.2	1.77 1	.091
4	.874	.058 0	1733.1 0	.12540 0	.05569 0	.69	13.6	.92 1	.048
5	.813	.090 0	1723.6 0	.12479 0	.03890 0	.76	14.7	1.57 1	.081
6	.126	.899 0	1716.5 0	.16721 0	.05481 0	.75	10.9	11.58 1	.599
7	.780	.108 0	1711.2 0	.15256 0	.04850 0	.76	12.0	1.54 1	.079
8	.945	.024 0	1703.4 0	.13569 0	.04605 0	.75	13.3	.38 1	.020
9	.943	.026 0	1696.4 0	.14754 0	.06210 0	.70	11.7	.35 1	.018
10	.966	.015 0	1689.4 0	.17274 0	.05970 0	.74	10.4	.18 1	.010
11	.970	.013 0	1682.6 0	.12930 0	.02682 0	.83	14.9	.24 1	.012
12	.958	.019 0	1677.0 0	.15026 0	.03527 0	.81	12.6	.29 1	.015
13	.983	.007 0	1667.5 0	.05923 0	.03012 0	.66	27.8	.23 0	.012
	1.000	.000 0	ALPHA			.75	13.2		
						.04	2.1		

SURFACE TOTALE DES BANDES = 20.247 BANDES MARQUÉES = 19.346

NOMBRE D'ITÉRATIONS = 4 DIS = .8748E-03

Table 2: Position des modes fondamentaux de l'acétone

Symétrie C_{2v}

Symétrie de l'espèce	No.	Type de mode	ν (cm^{-1}) en IR	Intensité
a_1	ν_1	CH_3 d-étirement	3018.5	Intense
	ν_2	CH_3 s-étirement	2937	Intense
	ν_3	CO étirement	1731	Très Intense
	ν_4	CH_3 d-déformation	1435	Intense
	ν_5	CH_3 s-déformation	1363.5	Très Intense
	ν_6	CH_3 rock	1066	Très faible
	ν_7	CC étirement	777	Faible
	ν_8	CCC déformation	385	Faible
a_2	ν_9	CH_3 d-étirement	2963	Inactive
	ν_{10}	CH_3 d-déformation	1426	Inactive
	ν_{11}	CH_3 rock	877	Inactive
	ν_{12}	Torsion	105	Inactive
b_1	ν_{13}	CH_3 d-étirement	3018.5	Intense
	ν_{14}	CH_3 s-étirement	2937	Intense
	ν_{15}	CH_3 d-déformation	1410	Intense
	ν_{16}	CH_3 s-déformation	1363.5	Très Intense
	ν_{17}	CC étirement	1215.5	Très Intense
	ν_{18}	CH_3 rock	891	Médium
	ν_{19}	CO plié ip	530	Intense
b_2	ν_{20}	CH_3 d-étirement	2972	Intense
	ν_{21}	CH_3 d-déformation	1454	Intense
	ν_{22}	CH_3 rock	1090.5	Médium
	ν_{23}	CO Plié op	484	Faible
	ν_{24}	Torsion	109	Très faible

Table 3: Table des caractères pour la symétrie C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

ANNEXE 2

Indices des bandes de la
chlorophylle A en multicouchesRégion entre 1800 et 1500 cm^{-1}

Table 1: Chlorophylle a 5 minutes après la déposition
a: indices de départ; b: indices d'arrivée

Table 2: Chlorophylle a 20 minutes après la déposition
a: indices de départ; b: indices d'arrivée

Table 3: Chlorophylle a 23 minutes après la déposition
a: indices de départ; b: indices d'arrivée

Table 4: Chlorophylle a 25 minutes après la déposition
a: indices de départ; b: indices d'arrivée

Table 5: Chlorophylle a 55 minutes après la déposition
a: indices de départ; b: indices d'arrivée

Table 6: Chlorophylle a 80 minutes après la déposition
a: indices de départ; b: indices d'arrivée

Table 7: Chlorophylle a déposé après un chauffage pendant
1 heure à 75°C sous 1 mTorr.
a: indices de départ; b: indices d'arrivée

Table 1a: indices de départ

92/06/06. 13:02:01.

GDC0003 CHLOROPHYLLE A EN MULTICOUCHE 40 COUCHES (73-08-16) R = 5 CM⁻¹5 MINUTES APRÈS DÉPOSITION SUR MIR-AGBR/50 MM NU = 2000 À 1250 CM⁻¹

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.995	.002 0	1784.0 1	.04036 0	.01345 0	.75	45.0	.11 0	.003
2	.986	.006 0	1780.0 0	.12109 0	.04036 0	.75	15.0	.11 0	.003
3	.964	.016 0	1763.0 0	.13972 0	.04657 0	.75	13.0	.25 1	.007
4	.841	.075 0	1749.0 0	.13972 0	.04657 0	.75	13.0	1.15 1	.032
5	.661	.180 0	1739.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.76 1	.077
6	.776	.110 0	1730.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.69 1	.047
7	.813	.090 0	1722.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.38 1	.038
8	.979	.009 0	1718.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.14 1	.004
9	.733	.135 0	1704.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.07 1	.058
10	.716	.145 0	1690.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.23 1	.062
11	.933	.030 0	1683.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.46 1	.013
12	.716	.145 0	1674.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.23 1	.062
13	.692	.160 0	1663.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.46 1	.068
14	.759	.120 0	1653.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.84 1	.051
15	.794	.100 0	1641.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.53 1	.043
16	.998	.001 0	1636.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.02 1	.000
17	.882	.080 0	1630.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.23 1	.034
18	.847	.072 0	1620.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.10 1	.031
19	.989	.005 0	1614.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.08 1	.002
20	.759	.120 0	1608.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.84 1	.051
21	.822	.085 0	1599.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.30 1	.036
22	.871	.060 0	1587.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.92 1	.026
23	.912	.040 0	1577.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.61 1	.017
24	.975	.011 0	1569.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.17 1	.005
25	.794	.100 0	1563.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.53 1	.043
26	.750	.125 0	1554.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.92 1	.053
27	.759	.120 0	1542.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.84 1	.051
28	.832	.080 0	1533.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.23 1	.034
29	.923	.035 0	1521.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.54 1	.015
30	.804	.095 0	1509.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.46 1	.041
	1.000	.000 0	ALPHA			.75	13.0		
						.00	0.0		

SURFACE TOTALE DES BANDES = 36.185 BANDES MARQUÉES = 35.973

Table 1b: indices d'arrivée

92/06/06.

13:02:01.

GDC0003 CHLOROPHYLLE A EN MULTICOUCHE 40 COUCHES (73-08-16) $R = 5 \text{ CM}^{-1}$ 5 MINUTES APRÈS DÉPOSITION SUR MIR-AGBR/50 MM $NU = 2000 \text{ à } 1250 \text{ CM}^{-1}$

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.996	.002 0	1784.0 1	.07595 0	.07708 0	.50	16.0	.03 0	.001
2	.979	.009 0	1775.8 0	.14449 0	.10372 0	.58	10.0	.10 0	.003
3	.963	.016 0	1764.2 0	.16162 0	.04368 0	.79	11.6	.22 1	.006
4	.845	.073 0	1749.2 0	.13734 0	.04845 0	.74	13.1	1.13 1	.030
5	.663	.178 0	1739.2 0	.13873 0	.05001 0	.74	12.9	2.71 1	.072
6	.779	.108 0	1730.0 0	.14454 0	.05355 0	.73	12.3	1.56 1	.042
7	.820	.086 0	1722.5 0	.14767 0	.04846 0	.75	12.3	1.26 1	.033
8	.991	.004 0	1718.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.06 1	.002
9	.734	.134 0	1704.0 0	.11775 0	.04404 0	.73	15.1	2.37 1	.063
10	.720	.142 0	1690.2 0	.11582 0	.03978 0	.74	15.6	2.62 1	.070
11	.924	.034 0	1682.2 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.53 1	.014
12	.725	.140 0	1674.1 0	.12401 0	.04015 0	.76	14.7	2.43 1	.065
13	.699	.155 0	1662.7 0	.12674 0	.04199 0	.75	14.3	2.63 1	.070
14	.753	.123 0	1652.9 0	.13178 0	.05047 0	.72	13.4	1.93 1	.051
15	.796	.099 0	1641.0 0	.12956 0	.04280 0	.75	14.0	1.65 1	.044
16	.998	.001 0	1636.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.01 1	.000
17	.833	.079 0	1629.9 0	.13536 0	.04467 0	.75	13.4	1.26 1	.034
18	.848	.072 0	1620.1 0	.13602 0	.04940 0	.73	13.2	1.11 1	.030
19	.988	.005 0	1614.4 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.08 1	.002
20	.768	.117 0	1608.1 0	.13253 0	.04640 0	.74	13.6	1.88 1	.050
21	.824	.084 0	1599.2 0	.14236 0	.05263 0	.73	12.5	1.23 1	.033
22	.876	.057 0	1587.1 0	.13494 0	.04837 0	.74	13.3	.89 1	.024
23	.916	.038 0	1577.2 0	.13616 0	.05168 0	.72	13.0	.58 1	.016
24	.973	.012 0	1568.8 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.18 1	.005
25	.797	.099 0	1563.1 0	.13318 0	.04800 0	.74	13.4	1.56 1	.042
26	.754	.123 0	1553.8 0	.12858 0	.04529 0	.74	14.0	2.02 1	.054
27	.763	.118 0	1542.3 0	.12576 0	.04292 0	.75	14.4	2.00 1	.053
28	.830	.081 0	1533.3 0	.14870 0	.04758 0	.76	12.3	1.18 1	.031
29	.915	.039 0	1521.4 0	.17305 0	.06423 0	.73	10.3	.47 1	.012
30	.772	.112 0	1510.0 0	.12297 0	.04072 0	.75	14.8	1.96 1	.052
	1.001	.000 0	ALPHA			.74	13.3		
						.01	1.1		

SURFACE TOTALE DES BANDES = 37.625 BANDES MARQUÉES = 37.494

NOMBRE D'ITÉRATIONS = 6 DIS = .2515E-02

Table 2a: indices de départ

92/06/06. 10:13:19.

GDC0004 CHLOROPHYLLE A EN MULTICOUCHE 40 COUCHES (73-08-16) R = 5 CM⁻¹20 MINUTES APRÈS DÉPOSITION SUR MIR-AGBR/50 MM NU = 2000 À 1500 CM⁻¹

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.982	.008 0	1790.0 0	.04036 0	.01345 0	.75	45.0	.43 0	.012
2	.982	.008 0	1784.0 0	.13972 0	.04657 0	.75	13.0	.12 0	.003
3	.955	.020 0	1763.0 0	.13972 0	.04657 0	.75	13.0	.31 1	.008
4	.822	.085 0	1749.0 0	.13972 0	.04657 0	.75	13.0	1.30 1	.036
5	.653	.185 0	1739.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.84 1	.078
6	.785	.105 0	1731.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.61 1	.044
7	.755	.122 0	1722.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.87 1	.051
8	.973	.012 0	1718.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.18 1	.005
9	.733	.135 0	1705.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.07 1	.057
10	.700	.155 0	1692.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.38 1	.065
11	.933	.030 0	1683.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.46 1	.013
12	.741	.130 0	1675.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.00 1	.055
13	.708	.150 0	1663.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.30 1	.063
14	.785	.105 0	1654.0 0	.13973 0	.04658 0	.70	13.0	1.61 1	.044
15	.750	.125 0	1642.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.92 1	.053
16	.993	.003 0	1636.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.05 1	.001
17	.851	.070 0	1630.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.07 1	.029
18	.841	.075 0	1620.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.15 1	.032
19	.982	.008 0	1613.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.12 1	.003
20	.759	.120 0	1608.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.84 1	.050
21	.851	.070 0	1600.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.07 1	.029
22	.871	.060 0	1586.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.92 1	.025
23	.982	.008 0	1577.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.12 1	.003
24	.923	.035 0	1569.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.54 1	.015
25	.767	.115 0	1563.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.76 1	.048
26	.724	.140 0	1554.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.15 1	.059
27	.724	.140 0	1541.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.15 1	.059
28	.832	.080 0	1531.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.23 1	.034
29	.891	.050 0	1521.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.77 1	.021
30	.902	.045 0	1509.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.69 1	.019
	1.000	.000 0	ALPHA			.75	13.0		
						.00	0.0		

SURFACE TOTALE DES BANDES =

37.042

BANDES MARQUÉES =

36.495

Table 2b: indices d'arrivée

92/06/06. 10:13:19.

GDC0004 CHLOROPHYLLE A EN MULTICOUCHE 40 COUCHES (73-08-16) R = 5 CM⁻¹20 MINUTES APRÈS DÉPOSITION SUR MIR-AGBR/50 MM NU = 2000 à 1500 CM⁻¹

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.983	.007 0	1797.1 0	.03454 0	.01784 0	.66	47.5	.40 0	.011
2	.987	.006 0	1778.7 0	.22770 0	.06057 0	.79	8.2	.06 0	.002
3	.954	.020 0	1762.7 0	.15580 0	.06194 0	.72	11.3	.27 1	.007
4	.820	.086 0	1749.3 0	.14541 0	.05375 0	.73	12.5	1.24 1	.033
5	.663	.178 0	1738.7 0	.13336 0	.04611 0	.74	13.5	2.84 1	.077
6	.786	.104 0	1731.0 0	.14505 0	.06086 0	.70	12.0	1.45 1	.039
7	.758	.120 0	1722.6 0	.16507 0	.06553 0	.72	10.6	1.49 1	.040
8	.997	.001 0	1718.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.02 1	.001
9	.729	.137 0	1704.7 0	.14231 0	.06065 0	.70	12.1	1.93 1	.052
10	.707	.151 0	1692.2 0	.11382 0	.03759 0	.75	16.0	2.84 1	.077
11	.916	.038 0	1683.2 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.58 1	.016
12	.745	.128 0	1975.0 0	.11260 0	.03341 0	.77	16.4	2.49 1	.068
13	.706	.151 0	1663.1 0	.12242 0	.04009 0	.75	14.9	2.66 1	.072
14	.775	.111 0	1654.3 0	.14183 0	.04921 0	.74	12.7	1.66 1	.045
15	.752	.124 0	1642.1 0	.13714 0	.04362 0	.76	13.3	1.96 1	.053
16	.996	.002 0	1636.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.03 1	.001
17	.855	.068 0	1630.0 0	.13961 0	.04692 0	.75	13.0	1.04 1	.028
18	.846	.073 0	1620.3 0	.13564 0	.04871 0	.74	13.2	1.13 1	.031
19	.980	.009 0	1611.8 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.13 1	.004
20	.759	.120 0	1608.3 0	.14320 0	.05130 0	.74	12.5	1.76 1	.048
21	.858	.067 0	1599.9 0	.12769 0	.04396 0	.74	14.1	1.11 1	.030
22	.875	.058 0	1585.9 0	.11449 0	.04158 0	.73	15.6	1.06 1	.029
23	.977	.010 0	1578.2 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.16 1	.004
24	.925	.034 0	1569.3 0	.13829 0	.05505 0	.72	12.7	.50 1	.014
25	.771	.113 0	1563.2 0	.14884 0	.04946 0	.75	12.2	1.62 1	.044
26	.735	.134 0	1553.4 0	.12956 0	.04398 0	.75	14.0	2.20 1	.060
27	.726	.139 0	1541.1 0	.13612 0	.05088 0	.73	13.1	2.13 1	.058
28	.836	.078 0	1531.0 0	.13547 0	.04530 0	.75	13.4	1.23 1	.033
29	.892	.050 0	1520.6 0	.14995 0	.05758 0	.72	11.8	.68 1	.019
30	.900	.046 0	1509.1 0	.14043 0	.05339 0	.72	12.6	.68 1	.018
	1.001	.000 0	ALPHA			.74	13.2		
						.02	1.3		

SURFACE TOTALE DES BANDES = 37.373 BANDES MARQUÉES = 36.916

NOMBRE D'ITÉRATIONS = 7 DIS = .3305E-02

Table 3a: indices de départ

92/06/06. 09:06:48.

GDC0005 CHLOROPHYLLE A EN MULTICOUCHE 40 COUCHES (73-08-16) $R = 5 \text{ cm}^{-1}$ 23 MINUTES APRÈS DÉPOSITION SUR MIR-AGBR/50 MM $NU = 2000 \text{ à } 1500 \text{ cm}^{-1}$

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.991	.004 0	1790.0 1	.04036 0	.01345 0	.75	45.0	.21 0	.006
2	.984	.007 0	1784.0 1	.09082 0	.03027 0	.75	20.0	.17 0	.005
3	.944	.025 0	1764.0 0	.13972 0	.04657 0	.75	13.0	.38 1	.011
4	.851	.070 0	1749.0 0	.13972 0	.04657 0	.75	13.0	1.07 1	.030
5	.603	.220 0	1738.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	3.38 1	.093
6	.912	.040 0	1730.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.61 1	.017
7	.759	.120 0	1723.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.84 1	.051
8	.977	.010 0	1718.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.15 1	.004
9	.708	.150 0	1705.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.30 1	.063
10	.700	.155 0	1692.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.38 1	.066
11	.923	.035 0	1683.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.54 1	.015
12	.724	.140 0	1675.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.15 1	.059
13	.692	.160 0	1663.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.46 1	.068
14	.832	.080 0	1654.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.23 1	.034
15	.757	.115 0	1643.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.76 1	.049
16	.995	.002 0	1635.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.03 1	.001
17	.832	.080 0	1631.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.23 1	.034
18	.822	.085 0	1620.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.30 1	.036
19	.982	.008 0	1614.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.12 1	.003
20	.741	.130 0	1610.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.00 1	.055
21	.861	.065 0	1598.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.00 1	.027
22	.871	.060 0	1587.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.92 1	.025
23	.923	.035 0	1576.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.54 1	.015
24	.986	.006 0	1570.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.09 1	.003
25	.750	.125 0	1564.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.92 1	.053
26	.750	.125 0	1552.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.92 1	.053
27	.724	.140 0	1540.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.15 1	.059
28	.933	.030 0	1532.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.46 1	.013
29	.881	.055 0	1520.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.84 1	.023
30	.794	.100 0	1503.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.53 1	.042
	1.000	.000 0	ALPHA			.75	13.0		
						.00	0.0		

SURFACE TOTALE DES BANDES =

36.688

BANDES MARQUÉES =

36.310

Table 3b: indices d'arrivée

92/06/06. 09:06:48.

GDC0005 CHLOROPHYLLE A EN MULTICOUCHE 40 COUCHES (73-08-16) R = 5 CM^{-1} 23 MINUTES APRÈS DÉPOSITION SUR MIR-AGBR/50 MM NU = 2000 À 1500 CM^{-1}

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.994	.002 0	1790.0 1	.38332 0	.18899 0	.67	4.3	.01 0	.000
2	.985	.007 0	1784.0 1	.05892 0	.09990 0	.37	14.5	.10 0	.003
3	.946	.024 0	1764.0 0	.17058 0	.05192 0	.77	10.8	.31 1	.008
4	.844	.074 0	1749.1 0	.12894 0	.05572 0	.70	13.4	1.14 1	.031
5	.611	.214 0	1738.3 0	.12551 0	.04343 0	.74	14.4	3.63 1	.098
6	.904	.044 0	1729.8 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.67 1	.018
7	.762	.118 0	1723.4 0	.15007 0	.06242 0	.71	11.6	1.59 1	.043
8	.999	.000 0	1718.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.00 1	.000
9	.707	.151 0	1704.7 0	.14819 0	.06015 0	.71	11.8	2.07 1	.056
10	.705	.152 0	1692.2 0	.12121 0	.04285 0	.74	14.8	2.65 1	.071
11	.911	.041 0	1683.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.62 1	.017
12	.727	.139 0	1674.9 0	.11996 0	.03938 0	.75	15.2	2.49 1	.067
13	.694	.159 0	1663.0 0	.12550 0	.04197 0	.75	14.5	2.71 1	.073
14	.827	.082 0	1654.3 0	.14221 0	.05217 0	.73	12.6	1.21 1	.033
15	.771	.113 0	1643.2 0	.14121 0	.04630 0	.75	12.9	1.72 1	.046
16	1.001	.000 0	1635.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.00 1	.000
17	.832	.080 0	1630.8 0	.15794 0	.05885 0	.73	11.3	1.05 1	.028
18	.827	.083 0	1620.2 0	.14989 0	.05525 0	.73	11.9	1.15 1	.031
19	.991	.004 0	1614.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.06 1	.002
20	.747	.127 0	1609.9 0	.14737 0	.05271 0	.74	12.2	1.81 1	.049
21	.866	.063 0	1598.3 0	.16044 0	.06210 0	.72	11.0	.81 1	.022
22	.877	.057 0	1586.7 0	.14452 0	.05323 0	.73	12.3	.82 1	.022
23	.925	.034 0	1575.7 0	.12671 0	.05532 0	.70	13.6	.53 1	.014
24	.984	.007 0	1570.2 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.11 1	.003
25	.753	.123 0	1563.3 0	.12253 0	.04219 0	.74	14.7	2.14 1	.058
26	.748	.126 0	1552.4 0	.12516 0	.04244 0	.75	14.5	2.15 1	.058
27	.724	.141 0	1539.9 0	.13148 0	.04059 0	.76	14.0	2.33 1	.063
28	.929	.032 0	1531.9 0	.12335 0	.02967 0	.81	15.4	.59 1	.016
29	.875	.058 0	1519.9 0	.13270 0	.04020 0	.77	13.9	.96 1	.026
30	.784	.106 0	1503.3 0	.13127 0	.03721 0	.78	14.2	1.78 1	.048
	1.001	-.001 0	ALPHA			.74	13.2		
						.02	1.9		

SURFACE TOTALE DES BANDES = 37.227 BANDES MARQUÉES = 37.111

NOMBRE D'ITÉRATIONS = 6 DIS = .3882E-02

Table 4a: indices de départ

92/06/07. 09:05:14.

GDC0006 CHLOROPHYLLE A EN MULTICOUCHE 40 COUCHES (73-08-16) $R = 3 \text{ cm}^{-1}$ 25 MINUTES APRÈS DÉPOSITION SUR MIR-AGBR/50 MM $NU = 2000 \text{ à } 1500 \text{ cm}^{-1}$

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.993	.003 0	1790.0 0	.04036 0	.01345 0	.75	45.0	.16 0	.005
2	.993	.003 0	1772.0 1	.13972 0	.04657 0	.75	13.0	.05 0	.001
3	.971	.013 0	1767.0 0	.13972 1	.04657 1	.75	13.0	.20 1	.006
4	.955	.020 0	1760.0 1	.13972 1	.04657 1	.75	13.0	.31 1	.009
5	.891	.050 0	1747.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.77 1	.023
6	.638	.195 0	1737.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.99 1	.088
7	.902	.045 0	1730.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.69 1	.020
8	.785	.105 0	1723.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.61 1	.047
9	.881	.055 0	1717.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.84 1	.025
10	.794	.100 0	1704.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.53 1	.045
11	.724	.140 0	1693.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.15 1	.063
12	.891	.050 0	1684.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.77 1	.023
13	.750	.125 0	1676.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.92 1	.056
14	.741	.130 0	1664.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.00 1	.059
15	.724	.140 0	1654.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.15 1	.063
16	.785	.105 0	1642.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.61 1	.047
17	.966	.015 0	1636.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.23 1	.007
18	.881	.055 0	1631.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.84 1	.025
19	.841	.075 0	1621.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.15 1	.034
20	.955	.020 0	1614.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.31 1	.009
21	.861	.065 0	1608.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.00 1	.029
22	.733	.135 0	1599.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.07 1	.061
23	.902	.045 0	1587.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.69 1	.020
24	.944	.025 0	1576.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.38 1	.011
25	.944	.025 0	1568.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.38 1	.011
26	.891	.050 0	1562.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.77 1	.023
27	.700	.155 0	1554.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.38 1	.070
28	.716	.145 0	1540.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.23 1	.066
29	.871	.060 0	1531.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.92 1	.027
30	.851	.070 0	1520.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.07 1	.032
	1.000	.000 0	ALPHA			.75	13.0		
						.00	0.0		

SURFACE TOTALE DES BANDES = 34.168 BANDES MARQUÉES = 33.962

Table 4b: indices d'arrivée

92/06/07. 09:05:14.

GDC0006 CHLOROPHYLLE A EN MULTICOUCHE 40 COUCHES (73-08-16) R = 3 CM⁻¹25 MINUTES APRÈS DÉPOSITION SUR MIR-AGBR/50 MM NU = 2000 À 1500 CM⁻¹

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.995	.002 0	1789.0 0	.04219 0	.00576 0	.88	46.6	.13 0	.004
2	1.002	-.001 0	1772.0 1	-.06548 0	-.05964 0	.52	19.7	-.02 0	.000
3	.981	.008 0	1770.1 0	.13972 1	.04657 1	.75	13.0	.13 1	.004
4	.961	.017 0	1760.0 1	.13972 1	.04657 1	.75	13.0	.26 1	.007
5	.889	.051 0	1746.0 0	.18215 0	.06291 0	.74	9.9	.60 1	.016
6	.646	.190 0	1736.1 0	.12615 0	.04536 0	.74	14.2	3.16 1	.087
7	.885	.053 0	1730.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.81 1	.022
8	.797	.099 0	1724.0 0	.12339 0	.04176 0	.75	14.7	1.71 1	.047
9	.892	.050 0	1716.6 0	.15781 0	.03732 0	.81	12.0	.72 1	.020
10	.791	.102 0	1703.6 0	.13682 0	.05068 0	.73	13.0	1.56 1	.043
11	.723	.141 0	1693.1 0	.12296 0	.04177 0	.75	14.7	2.44 1	.067
12	.878	.057 0	1684.1 0	.16796 0	.05518 0	.75	10.8	.72 1	.020
13	.754	.123 0	1675.9 0	.11369 0	.03389 0	.77	16.3	2.37 1	.065
14	.741	.130 0	1664.0 0	.12185 0	.04085 0	.75	14.9	2.29 1	.063
15	.724	.140 0	1654.1 0	.12523 0	.04230 0	.75	14.5	2.39 1	.066
16	.788	.103 0	1642.1 0	.12338 0	.04086 0	.75	14.7	1.80 1	.050
17	.964	.016 0	1635.6 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.25 1	.007
18	.882	.055 0	1631.5 0	.13475 0	.04462 0	.75	13.5	.87 1	.024
19	.845	.073 0	1621.1 0	.13135 0	.03867 0	.77	14.1	1.23 1	.034
20	.951	.022 0	1611.2 0	.12747 0	.04649 0	.73	14.0	.86 1	.010
21	.850	.071 0	1607.9 0	.15567 0	.05757 0	.73	11.4	.95 1	.026
22	.737	.132 0	1598.8 0	.11891 0	.03843 0	.76	15.4	2.40 1	.066
23	.901	.045 0	1587.5 0	.11001 0	.03659 0	.75	16.5	.88 1	.024
24	.943	.026 0	1575.6 0	.12633 0	.04382 0	.74	14.3	.43 1	.012
25	.946	.024 0	1569.8 0	.13226 0	.03121 0	.81	14.4	.41 1	.011
26	.893	.049 0	1561.3 0	.14772 0	.03937 0	.79	12.7	.74 1	.021
27	.697	.157 0	1553.4 0	.13389 0	.04669 0	.74	13.5	2.48 1	.069
28	.716	.145 0	1539.7 0	.14011 0	.04509 0	.76	13.0	2.24 1	.062
29	.871	.060 0	1530.5 0	.13915 0	.04728 0	.75	13.0	.92 1	.025
30	.857	.067 0	1519.3 0	.13896 0	.04087 0	.77	13.3	1.07 1	.029
	1.000	.000 0	ALPHA			.75	13.6		
						.02	1.5		

SURFACE TOTALE DES BANDES = 36.319 BANDES MARQUÉES = 36.203

NOMBRE D'ITÉRATIONS = 6 DIS = .3617E-02

Table 5a: indices de départ

92/06/07. 13:55:37.

GDC0008 CHLOROPHYLLE A EN MULTICOUCHE 40 COUCHES (73-08-16) $R = 3 \text{ CM}^{-1}$ 55 MINUTES APRÈS DÉPOSITION SUR MIR-AGBR/50 MM $NU = 2000 \text{ À } 1500 \text{ CM}^{-1}$

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.995	.002 1	1782.0 1	.13972 0	.04657 0	.75	13.0	.03 0	.001
2	.962	.017 0	1771.0 0	.13972 0	.04657 0	.75	13.0	.26 1	.008
3	.966	.015 0	1759.0 0	.13972 1	.04657 1	.75	13.0	.23 1	.007
4	.923	.035 0	1748.0 0	.13972 1	.04657 1	.75	13.0	.54 1	.016
5	.610	.215 0	1737.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	3.30 1	.099
6	.891	.050 0	1730.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.77 1	.023
7	.759	.120 0	1722.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.84 1	.055
8	.966	.015 0	1718.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.23 1	.007
9	.776	.110 0	1703.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.69 1	.051
10	.767	.115 0	1693.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.76 1	.053
11	.794	.100 0	1684.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.53 1	.046
12	.750	.125 0	1673.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.92 1	.058
13	.871	.060 0	1663.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.92 1	.028
14	.708	.150 0	1655.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.30 1	.069
15	.794	.100 0	1644.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.53 1	.046
16	.871	.060 0	1636.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.92 1	.028
17	.955	.020 0	1630.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.31 1	.009
18	.841	.075 0	1622.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.15 1	.035
19	.955	.020 0	1614.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.31 1	.009
20	.733	.135 0	1607.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.07 1	.062
21	.902	.045 0	1600.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.69 1	.021
22	.881	.055 0	1588.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.84 1	.025
23	.929	.032 0	1576.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.49 1	.015
24	.944	.025 0	1569.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.38 1	.012
25	.891	.050 0	1563.0 1	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.77 1	.023
26	.700	.155 0	1553.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.38 1	.071
27	.750	.125 0	1539.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.92 1	.058
28	.871	.060 0	1533.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.92 1	.028
29	.955	.020 0	1521.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.31 1	.009
30	.822	.085 0	1515.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.30 1	.039
	1.000	.000 0	ALPHA			.75	13.0		
						.00	0.0		

SURFACE TOTALE DES BANDES =

33.625

BANDES MARQUÉES =

33.333

Table 5b: indices d'arrivée

92/06/07. 12:55:37.

GDC0008 CHLOROPHYLLE A EN MULTICOUCHE 40 COUCHES (73-08-16) $R = 3 \text{ CM}^{-1}$ 55 MINUTES APRÈS DÉPOSITION SUR MIR-AGBR/50 MM $NU = 2000 \text{ À } 1500 \text{ CM}^{-1}$

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.995	.002 1	1782.0 1	-.30631 0	-.13421 0	.70	5.6	.01 0	.000
2	.966	.015 0	1771.2 0	.25577 0	.00233 0	.99	7.8	.15 0	.004
3	.974	.011 0	1756.0 0	.13972 1	.04657 1	.75	13.0	.17 1	.005
4	.926	.033 0	1747.2 0	.13972 1	.04657 1	.75	13.0	.51 1	.014
5	.614	.212 0	1736.4 0	.13237 0	.04601 0	.74	13.6	3.39 1	.093
6	.873	.059 0	1730.2 0	.19504 0	.07872 0	.71	9.0	.62 1	.017
7	.761	.118 0	1722.0 0	.11560 0	.03734 0	.76	15.8	2.21 1	.061
8	.963	.016 0	1718.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.25 1	.007
9	.776	.110 0	1702.9 0	.12575 0	.03623 0	.78	14.8	1.94 1	.053
10	.765	.117 0	1693.1 0	.12671 0	.03740 0	.77	14.6	2.02 1	.055
11	.785	.105 0	1683.7 0	.13548 0	.04169 0	.76	13.6	1.70 1	.046
12	.751	.125 0	1672.7 0	.11196 0	.03069 0	.78	16.7	2.48 1	.068
13	.856	.067 0	1664.0 0	.14504 0	.04804 0	.75	12.5	1.00 1	.027
14	.709	.149 0	1655.2 0	.12559 0	.03733 0	.77	14.7	2.61 1	.071
15	.791	.102 0	1644.0 0	.13608 0	.04341 0	.76	13.4	1.62 1	.044
16	.869	.061 0	1636.1 0	.13057 0	.04459 0	.75	13.9	1.00 1	.027
17	.952	.022 0	1629.8 0	.17214 0	.06403 0	.73	10.3	.26 1	.007
18	.846	.073 0	1622.3 0	.12612 0	.04085 0	.76	14.5	1.24 1	.034
19	.955	.020 0	1614.6 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.31 1	.008
20	.739	.131 0	1606.7 0	.12836 0	.04259 0	.75	14.2	2.19 1	.060
21	.895	.048 0	1599.0 0	.15250 0	.06376 0	.71	11.4	.64 1	.017
22	.887	.052 0	1588.3 0	.10990 0	.03580 0	.75	16.6	1.03 1	.028
23	.929	.032 0	1577.1 0	.15270 0	.06346 0	.71	11.4	.43 1	.012
24	.951	.022 0	1571.2 0	.11406 0	.01687 0	.87	17.2	.45 1	.012
25	.893	.049 0	1563.0 1	.14341 0	.04647 0	.76	12.7	.74 1	.020
26	.700	.155 0	1553.1 0	.12560 0	.04395 0	.74	14.3	2.61 1	.072
27	.752	.124 0	1539.1 0	.12840 0	.03243 0	.80	14.7	2.18 1	.060
28	.866	.062 0	1533.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.96 1	.026
29	.947	.024 0	1521.0 1	.13973 1	.04658 0	.75	13.0	.37 1	.010
30	.831	.081 0	1514.9 0	.11996 0	.02078 0	.85	16.2	1.59 1	.044
	.994	.003 0	ALPHA			.76	13.7		
						.04	1.9		

SURFACE TOTALE DES BANDES = 36.660 BANDES MARQUÉES = 36.501

NOMBRE D'ITÉRATIONS = 6 DIS = .5761E-02

Table 6a: indices de départ

92/06/17.

11:59:55.

GDC0011 CHLOROPHYLLE A EN MULTICOUCHE 40 COUCHES (73-08-16) R = 3 CM⁻¹80 MINUTES APRÈS DÉPOSITION SUR MIR-AGBR/50 MM NU = 2000 À 1500 CM⁻¹

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.993	.003 0	1790.0 1	.02403 1	.02937 1	.45	45.0	.15 0	.004
2	.995	.002 0	1782.0 1	.13972 0	.04657 0	.75	13.0	.03 0	.001
3	.979	.009 0	1770.0 0	.13972 1	.04657 1	.75	13.0	.14 1	.004
4	.955	.020 0	1760.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.31 1	.009
5	.882	.080 0	1748.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.23 1	.036
6	.562	.250 0	1737.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	3.84 1	.112
7	.923	.035 0	1730.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.54 1	.016
8	.767	.115 0	1722.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.76 1	.051
9	.982	.008 0	1718.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.12 1	.004
10	.767	.115 0	1704.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.76 1	.051
11	.676	.170 0	1691.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.61 1	.076
12	.955	.020 0	1682.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.31 1	.009
13	.750	.125 0	1676.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.92 1	.056
14	.716	.145 0	1663.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.23 1	.065
15	.794	.100 0	1652.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.53 1	.045
16	.785	.105 0	1641.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.61 1	.047
17	.995	.002 0	1636.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.03 1	.001
18	.861	.065 0	1629.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.00 1	.029
19	.881	.055 0	1620.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.84 1	.025
20	.995	.002 0	1614.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.03 1	.001
21	.759	.120 0	1608.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.84 1	.054
22	.767	.115 0	1598.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.76 1	.051
23	.881	.055 0	1585.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.84 1	.025
24	.955	.020 0	1574.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.31 1	.009
25	.998	.001 0	1568.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.02 1	.000
26	.841	.075 0	1564.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.15 1	.033
27	.716	.145 0	1553.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.23 1	.065
28	.741	.130 0	1539.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.00 1	.058
29	.891	.050 0	1532.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.77 1	.022
30	.776	.110 0	1520.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.69 1	.049
	1.000	.000 0	ALPHA			.75	13.0		
						.00	0.0		

SURFACE TOTALE DES BANDES =

34.584

BANDES MARQUÉES =

34.407

Table 6b: indices d'arrivée

92/06/17. 11:59:55.

GDC0011 CHLOROPHYLLE A EN MULTICOUCHE 40 COUCHES (73-08-16) R = 3 CM⁻¹80 MINUTES APRÈS DÉPOSITION SUR MIR-AGBR/50 MM NU = 2000 À 1500 CM⁻¹

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.995	.002 0	1790.0 1	.02403 1	.03330 1	.42	41.3	.09 0	.003
2	.999	.001 0	1782.0 1	.03985 0	.01895 0	.68	42.1	.03 0	.001
3	.981	.008 0	1772.7 0	.13972 1	.04657 1	.75	13.0	.13 1	.004
4	.957	.019 0	1760.7 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.30 1	.008
5	.828	.082 0	1747.3 0	.15862 0	.06005 0	.73	11.2	1.08 1	.031
6	.569	.245 0	1736.9 0	.12671 0	.04367 0	.74	14.3	4.11 1	.117
7	.910	.041 0	1729.7 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.63 1	.018
8	.769	.114 0	1722.0 0	.13146 0	.04085 0	.76	14.0	1.89 1	.054
9	.984	.007 0	1719.7 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.11 1	.003
10	.764	.117 0	1704.1 0	.12085 0	.04246 0	.74	14.9	2.05 1	.059
11	.681	.167 0	1691.2 0	.11751 0	.03638 0	.76	15.6	3.10 1	.089
12	.944	.025 0	1683.2 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.39 1	.011
13	.748	.126 0	1675.9 0	.12014 0	.03847 0	.76	15.2	2.27 1	.065
14	.718	.144 0	1663.0 0	.12162 0	.03886 0	.76	15.0	2.57 1	.073
15	.794	.100 0	1652.4 0	.13069 0	.04303 0	.75	13.9	1.65 1	.047
16	.786	.105 0	1641.3 0	.14420 0	.04507 0	.76	12.7	1.58 1	.045
17	1.000	.000 0	1636.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.00 1	.000
18	.856	.067 0	1628.8 0	.16130 0	.05671 0	.74	11.2	.88 1	.025
19	.881	.055 0	1620.1 0	.14601 0	.05053 0	.74	12.4	.80 1	.023
20	1.000	.000 0	1614.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.00 1	.000
21	.760	.119 0	1607.8 0	.14627 0	.04969 0	.75	12.4	1.74 1	.050
22	.768	.115 0	1598.0 0	.15142 0	.05377 0	.74	11.9	1.60 1	.046
23	.884	.054 0	1584.8 0	.16714 0	.05950 0	.74	10.7	.68 1	.019
24	.958	.019 0	1573.5 0	.15081 0	.06782 0	.69	11.3	.24 1	.007
25	.999	.000 0	1568.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.00 1	.000
26	.844	.074 0	1564.1 0	.13587 0	.05151 0	.73	13.1	1.13 1	.032
27	.716	.145 0	1553.4 0	.14721 0	.05243 0	.74	12.2	2.08 1	.059
28	.745	.128 0	1539.1 0	.14594 0	.05111 0	.74	12.3	1.85 1	.053
29	.895	.048 0	1532.0 0	.15976 0	.05961 0	.73	11.1	.63 1	.018
30	.776	.110 0	1519.6 0	.15210 0	.05598 0	.73	11.7	1.52 1	.043
	.999	.001 0	ALPHA			.74	12.9		
						.01	1.3		

SURFACE TOTALE DES BANDES = 35.108 BANDES MARQUÉES = 34.986

NOMBRE D'ITÉRATIONS = 6 DIS = .4261E-02

Table 7a: indices de départ

92/06/17. 14:34:39.

GDC0014 CHLOROPHYLLE A EN MULTICOUCHE 40 COUCHES (73-08-16) R = 3 CM⁻¹DESHYDRATATION 1 HEURE A 75 C .001 TORR MIR-AGBR/50 MM NU = 2000 À 1500 CM⁻¹

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.984	.007 0	1790.0 1	.02403 1	.02937 1	.45	45.0	.34 0	.009
2	.998	.001 0	1782.0 1	.13972 1	.04657 1	.75	13.0	.02 0	.000
3	.984	.007 0	1771.0 0	.13972 0	.04657 0	.75	13.0	.11 1	.003
4	.955	.020 0	1760.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.31 1	.008
5	.851	.070 0	1748.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.07 1	.029
6	.631	.200 0	1738.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	3.07 1	.084
7	.767	.115 0	1730.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.76 1	.048
8	.977	.010 0	1724.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.15 1	.004
9	.776	.110 0	1718.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.69 1	.046
10	.741	.130 0	1704.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.00 1	.055
11	.733	.135 0	1693.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.07 1	.057
12	.776	.110 0	1686.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.69 1	.046
13	.750	.125 0	1675.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.92 1	.053
14	.750	.125 0	1664.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.92 1	.053
15	.767	.115 0	1654.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.76 1	.048
16	.785	.105 0	1643.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.61 1	.044
17	.851	.070 0	1636.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.07 1	.029
18	.973	.012 0	1630.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.18 1	.005
19	.851	.070 0	1622.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.07 1	.029
20	.841	.075 0	1614.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.15 1	.032
21	.822	.085 0	1608.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.30 1	.036
22	.841	.075 0	1598.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.15 1	.032
23	.923	.035 0	1588.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.54 1	.015
24	.891	.050 0	1577.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	.77 1	.021
25	.933	.030 0	1569.0 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.46 1	.013
26	.832	.080 0	1563.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.23 1	.034
27	.733	.135 0	1554.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.07 1	.057
28	.733	.135 0	1540.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	2.07 1	.057
29	.861	.065 0	1529.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.00 1	.027
30	.822	.085 0	1519.0 0	.13973 0	.04658 0	.75	13.0	1.30 1	.036
	1.000	.000 0	ALPHA			.75	13.0		
						.00	0.0		

SURFACE TOTALE DES BANDES = 36.866 BANDES MARQUÉES = 36.510

Table 7b: indices d'arrivée

92/06/17.

14:34:39.

GDC0014 CHLOROPHYLLE A EN MULTICOUCHE 40 COUCHES (73-08-16) R = 3 CM⁻¹DESHYDRATATION 1 HEURE A 75 C .001 TORR MIR-AGBR/50 MM NU = 2000 À 1500 CM⁻¹

NO	TANS	ABS	ABCISSE	CAUCHY	GAUSS	FORM	LARG	SURF.	S.ST.
1	.984	.007 0	1790.0 1	.02403 1	.03330 1	.42	41.3	.31 0	.008
2	1.000	.000 0	1782.0 1	.13972 1	.04657 1	.75	13.0	.00 0	.000
3	.985	.007 0	1772.9 0	.11163 0	.05055 0	.69	15.2	.12 1	.003
4	.956	.019 0	1759.8 0	.17786 0	.05260 0	.77	10.4	.24 1	.006
5	.853	.069 0	1747.6 0	.14248 0	.05186 0	.73	12.5	1.02 1	.027
6	.635	.197 0	1738.1 0	.13721 0	.04729 0	.74	13.2	3.06 1	.083
7	.770	.114 0	1729.5 0	.13501 0	.05020 0	.73	13.2	1.76 1	.047
8	.972	.012 0	1724.4 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.19 1	.005
9	.783	.106 0	1719.0 0	.14053 0	.04404 0	.76	13.1	1.65 1	.044
10	.741	.130 0	1704.4 0	.12854 0	.04969 0	.72	13.7	2.09 1	.056
11	.732	.135 0	1693.8 0	.13778 0	.04911 0	.74	13.0	2.07 1	.056
12	.785	.105 0	1686.1 0	.12808 0	.03973 0	.76	14.3	1.78 1	.048
13	.751	.124 0	1675.3 0	.13086 0	.04623 0	.74	13.7	2.01 1	.054
14	.749	.126 0	1664.0 0	.12640 0	.04794 0	.73	14.0	2.06 1	.056
15	.771	.113 0	1654.7 0	.12565 0	.04608 0	.73	14.2	1.88 1	.051
16	.791	.102 0	1643.8 0	.14178 0	.04944 0	.74	12.7	1.52 1	.041
17	.861	.065 0	1635.7 0	.12757 0	.04556 0	.74	14.1	1.07 1	.029
18	.969	.014 0	1630.0 1	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.21 1	.006
19	.860	.066 0	1624.0 0	.12689 0	.05103 0	.71	13.8	1.06 1	.028
20	.849	.071 0	1614.5 0	.18257 0	.04973 0	.79	10.2	.87 1	.023
21	.831	.081 0	1606.0 0	.12089 0	.04105 0	.75	15.0	1.42 1	.038
22	.835	.078 0	1599.1 0	.11835 0	.05105 0	.70	14.6	1.32 1	.036
23	.917	.037 0	1587.1 0	.10441 0	.05378 0	.66	15.7	.67 1	.018
24	.901	.045 0	1579.6 0	.10688 0	.02872 0	.79	17.5	.95 1	.026
25	.935	.029 0	1569.1 0	.13973 1	.04658 1	.75	13.0	.45 1	.012
26	.838	.077 0	1562.4 0	.13788 0	.04928 0	.74	13.0	1.18 1	.032
27	.736	.133 0	1553.4 0	.12769 0	.04788 0	.73	13.9	2.17 1	.059
28	.734	.134 0	1539.4 0	.13716 0	.04769 0	.74	13.1	2.08 1	.056
29	.864	.063 0	1529.3 0	.13766 0	.04568 0	.75	13.2	.99 1	.027
30	.827	.083 0	1518.4 0	.15312 0	.05025 0	.75	11.9	1.16 1	.031
	.998	.001 0	ALPHA			.74	13.5		
						.03	1.4		

SURFACE TOTALE DES BANDES = 37.358 BANDES MARQUÉES = 37.053

NOMBRE D'ITÉRATIONS = 6 DIS = .3790E-02